

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MECHANIZMUS A KINETIKA VZNIKU GEHLENITU A ANORTITU V
KERAMICKÝCH SMĚSÍCH.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DOROTA MATYSOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MECHANIZMUS A KINETIKA VZNIKU GEHLENITU A ANORTITU V KERAMICKÝCH SMĚSÍCH.

THE FORMATION OF GEHLENITE AND ANORTITE IN THE CERAMICS BODY.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DOROTA MATYSOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR PTÁČEK, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0676/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Dorota Matysová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Ptáček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Mechanismus a kinetika vzniku gehlenitu a anortitu v keramických směsích.

Zadání bakalářské práce:

Studium mechanismu a kinetiky vzniku $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ v keramických pracovních směsích během výpalu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Dorota Matysová
Student(ka)

Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom mechanizmu a kinetiky vzniku gehlenitu a anortitu v keramickej zmesi. Použitými metódami boli termická analýza (TG-DTA-EGA), HT-XRD a žiarová mikroskopia. Na stanovenie aktivačnej energie, predexponenciálneho faktora a Avramiho koeficienta bola použitá Kissingerová rovnica, ktorá patrí k izokonverzným metódam, nezávislým na formálnom mechanizme študovaného deja. V práci je taktiež zahrnutá charakteristika počiatočných surovín kaolinu Sedlec Ia a zrážaného CaCO_3 (Penta, p.a) metódami ako IR spektrometria, termická analýza (TG-DTA-EGA), SEM a žiarová mikroskopia.

Abstract

This bachelor thesis deals with the study of mechanism and kinetics of gehlenite and anorthite formation in the ceramic body. Methods used for this study were thermal analysis (TG-DTA-EGA), HT-XRD and heating microscopy. The Kissinger equation which belongs to mechanism-free isoconversional methods was used for determination of activation energy, the pre-exponential factor and the Avrami coefficient. Characteristic of reactants kaoline Sedlec Ia and precipitated CaCO_3 (Penta, p.a.) using IR spectrometry, thermal analysis (TG-DTA-EGA), SEM and heating microscopy is also included in this thesis.

Kľúčové slová

kaolinit, vápenec, gehlenit, anortit, termická analýza, kinetika heterogénnych procesov

Keywords

kaolinite, calcite, gehlenite, anortite, thermal analysis, heterogeneous kinetics

MATYSOVÁ, D. *Mechanismus a kinetika vzniku gehlenitu a anortitu v keramických směsích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som úplne a správne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
Dorota Matysová

Podakovanie

Chcela by som poďakovať vedúcemu práce Ing. Petrovi Ptáčkovi, PhD. za cenné rady a pomoc pri práci. A taktiež rodine za psychickú a materiálnu podporu.

Obsah

1	Úvod	6
2	Teoretická časť	7
2.1	Charakteristika počiatočných surovín, medziproduktov a produktov	7
2.1.1	Kaolinit	7
2.1.2	Kaolin	9
2.1.3	Vápenec	10
2.1.4	Anortit	11
2.1.5	Gehlenit	13
2.1.6	Vznik gehlenitu a anortitu v keramickom črepe	13
2.2	Mechanizmus a kinetika heterogénnych procesov	15
2.2.1	Izotermické metódy	15
2.2.2	Metóda založená na redukovanom čase	16
2.2.3	Neizotermické metódy	16
2.2.4	Procesy riadené nukleáciou	17
2.2.5	Procesy bez nukleácie; sublimácia, disolúcia a spinodálny rozklad	19
2.2.6	Spekanie	21
2.2.7	Reakčná kinetika DTA analýzy	24
3	Experimentálna časť	27
3.1	Počiatočné suroviny	27
3.2	Stanovenie vlhkosti	27
3.3	Strata žíhaním	27
3.4	Infračervená spektrometria (IR spektrometria)	28
3.5	Skenovacia elektronová mikroskopia (SEM)	28
3.6	Žiarová mikroskopia (ŽM)	28
3.7	Termická analýza	29
3.8	Difrakčná rentgenová analýza (XRD)	29
4	Výsledky a diskusia	30
4.1	Charakterizácia počiatočných surovín	30
4.1.1	Termická analýza	30
4.1.2	Infračervená spektrometria	31
4.1.3	Žiarová mikroskopia	33
4.1.4	SEM	33
4.2	Syntéza gehlenitu a anortitu	34
4.3	Kinetika	37
4.3.1	Gehlenit	37
4.3.2	Anortit a Al-Si spinel	38
5	Záver	40
6	Literatúra	41

1 ÚVOD

Keramika je anorganický nekovový materiál s heterogénnou makroštruktúrou, tvorenou kryštalickými látkami o rôznom zložení a usporiadaní, ktoré môžu byť prestúpené sklenou fázou. Obvykle obsahuje určité množstvo pórov [1].

Keramické výrobky obvykle vznikajú tak, že pri izbovej teplote sa zo surovinovej zmesi vytvárajú telesá, ktoré získajú svoje typické materiálové vlastnosti tepelným spracovaním väčšinou pri teplotách nad 800 °C.

Keramické suroviny delíme podľa ich:

a) funkcie:

plastické: umožňujú tvarovanie z plastického cesta

neplastické (ostrivá): znižujú zmrštenie pri sušení a výpale a znižujú tiež tvárnosť

tavivá: vytvárajú taveninu pri výpale, čím umožňujú alebo urychľujú spekanie.

b) pôvodu:

prírodné: horniny, zeminy

syntetické: Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO

druhotné: trosky, popolčeky.

Príprava keramických materiálov zahŕňa úpravu (plavenie kaolinu, pranie sklárskych pieskov, mletie, drtenie) a homogenizáciu (haldy, rozplavovače, miesiče) počiatočných surovín. Ďalej tvarovanie požadovaného telesa (lisovanie), vysušenie a následné vypálenie pri teplotách, kedy materiály získajú svoje optimálne vlastnosti. Výpal keramiky zahŕňa celý proces tepelného spracovania od ohrevu vypaľovaného telesa z počiatočnej teploty, až po dosiahnutie optimálnej teploty výpalu materiálu a následné ochladenie vypáleného telesa [2].

Rozdelenie keramických materiálov podľa použitých surovín, technológie a vlastností výrobku:

- a) **klasická:** keramika na báze ílových surovín (minerály kaolinit, illit, montmorillonit)
- b) **technická:** pripravuje sa zo syntetických surovín (napr. steatitová, forsteritová a cordieritová keramika)
- c) **technická žiaruvzdorná**
 - oxidová keramika (tvorená oxidmi Al_2O_3 , ZrO_2 alebo ich zmesami)
 - neoxidová keramika (tvorená karbidmi SiC , nitridmi Si_3N_4 , boridmi ZrB_2) [3].

Systematický výskum v oblasti keramiky je spôsobený obzvlášť výhodnými vlastnosťami keramických materiálov. Sú to napríklad dlhodobá stabilita voči poveternostným vplyvom, odolnosť voči vysokým teplotám, chemickým činidlám, regulovateľná priepustnosť pre kvapaliny a plyny, tepelne izolačné, dielektrické a elektroizolačné vlastnosti ako sú odolnosť voči elektrickému prierazu, elektrickému oblúku a mnohé ďalšie [4].

2 TEORETICKÁ ČASŤ

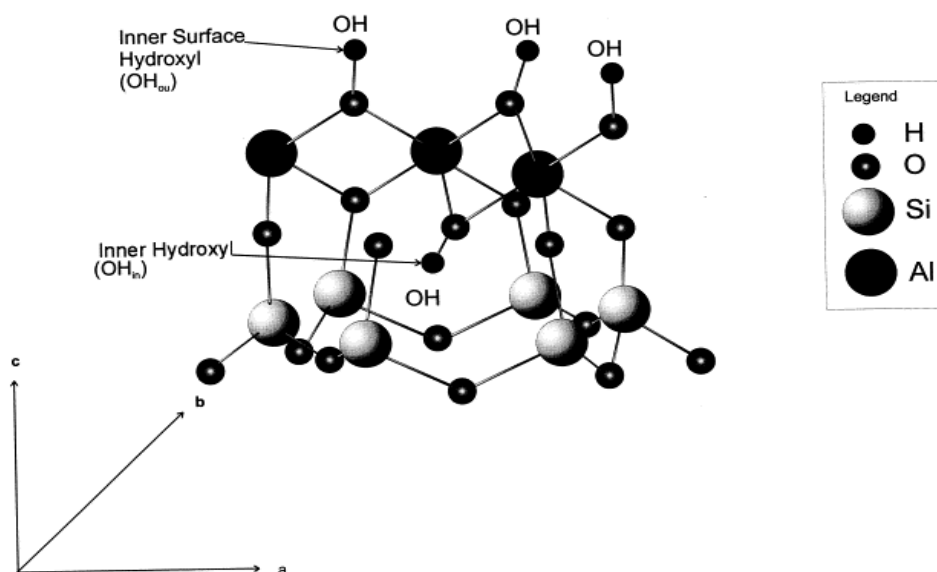
2.1 Charakteristika počiatočných surovín, medziproduktov a produktov

2.1.1 Kaolinit

Kaolinit patrí medzi hlinitokremičité suroviny a je základnou zložkou kaolinu. Jeho mineralogické zloženie je teoreticky 46,6 % SiO_2 , 39,5 % Al_2O_3 a 13,9 % H_2O . Patrí do triklinickej alebo pseudomonoklinickej kryštalografickej sústavy [2].

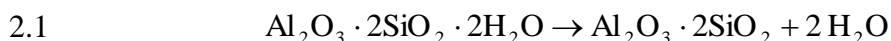
Tvoria ho doštičky o veľkosti 0,1–3 μm a hrúbky 0,05 μm , ktoré majú hexagonálny tvar [1]. Ide o dvojvrstvový minerál, pretože jeho kryštalickú mriežku tvoria striedajúce sa vrstvy tetraédrov SiO_4 a oktaédrov AlO_6 . Medzi atómami v tetraédroch a oktaédroch sú kovalentné väzby a jednotlivé vrstvy sú k sebe viazané Van der Waalsovými väzbami [2].

V štruktúre kaolinitu môžu byť atómy hliníka čiastočne substituované atómami železa. A to ako vo forme oktaedricky koordinovaného trojmocného katiónu, tak trioktaedricky koordinovaného dvojmocného katiónu [5, 6]. Železo je v kaoline najčastejšie prítomné vo forme veľmi jemných častí hematitu, alebo vo forme goethitu, ktorý je naadsorbovaný na povrchu kaolinitu [7].



Obr. 2.1 – Štruktúra kaolinitu s vyznačenými hydroxylovými skupinami na vonkajšej strane oktaedrickej siete (tzv. vonkajšie - OH_{ou}) a medzi oktaedrickou a tetraedrickou vrstvou (tzv. vnútorné - OH_{in}) [8].

Premeny kaolinitu v keramickom črepe sú popísané nasledujúcimi rovnicami :



Rovnica 2.1 popisuje premenu kaolinitu na metakaolinit. Ide o silne endotermickú dehydroxyláciu a dochádza k nej v intervale teplôt 450 – 600 °C. Na priebeh dehydroxylácie nie je jednotný názor. Existujú dva mechanizmy – homogénny a nehomogénny. Podľa homogénneho mechanizmu sa zachováva pôvodná konfigurácia vrstvy tetraédrov a dochádza k narušeniu oktaedrickej vrstvy. Dôjde k priblíženiu tetraedrických a oktaedrických vrstiev zo 7,2 Å na 6,3 Å a odštiepeniu vody tak, že protón H^+ preskočí medzi dvoma susednými

skupinami OH^- , prípadne H^+ prejde tunelovým efektom. Nehomogénny predpokladá protismernú difúziu katiónov Si^{4+} , H^+ , Al^{3+} v dioktaedrických vrstvách, takže na určitých miestach vzniká ich deficit. Z dvoch OH^- skupín sa vytvorí molekula vody, ktorá prejde do plynnej fázy. Oba mechanizmy predpokladajú dehydroxyláciu vo viacerých stupňoch. Interakcii hydroxylových skupín predchádza ich aktivácia podľa nasledujúcej schémy [2, 9]:

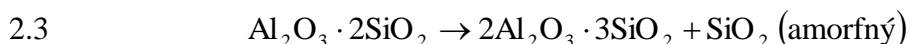


Vzniknutý metakaolinit je nestabilná intermediálna fáza, má málo výraznú kryštalickú štruktúru a teda je rentgenoamorfny [10]. Z toho dôvodu je dehydroxylácia kaolinitu v XRD spektre identifikovaná ako strata XRD píkav kaolinitu [11].

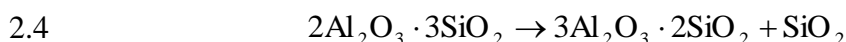
Ďalší priebeh premeny metakaolinitu je predmetom diskusií a sporov. K dispozícii je teória nepriameho vzniku mullitu cez intermediálne fázy, alebo teória priameho vzniku mullitu z metakaolinitu [12]. Teória nepriameho vzniku sa dá popísať schémou, podľa ktorej vzniknú najskôr medzifázy [2]:

Metakaolinit \rightarrow kubický mullit (Al-Si spinel) – hlavná fáza
 \rightarrow ortorombický mullit (slabo kryštalický) – vedľajšia fáza
 \rightarrow amorfná hlinitokremičitá fáza
 \rightarrow amorfný SiO_2

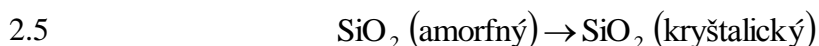
Teória sa opiera o rentgenovú analýzu, podľa ktorej sa pri teplote 950°C ako hlavná tvorí kubická fáza so spinelovou štruktúrou ako popisuje rovnica 2.3. Ide o defektný spinel o približnom zložení $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, ktorý vzniká následkom odštiepenia časti SiO_2 , ktorý zatiaľ zostáva amorfný [9].



Až z medzifáz vzniká ortorombický mullit polymorfnou premenou kubického mullitu a dokončením kryštalizácie slabo kryštalického ortorombického mullitu v teplotnom intervale $1\,150 - 1\,250^\circ\text{C}$. Súčasne prebieha nukleácia mullitu z amorfnej hlinitokremičitej fázy s následným rastom jeho kryštálov pri teplotách nad $1\,250^\circ\text{C}$ ako popisuje rovnica 2.4 [2].

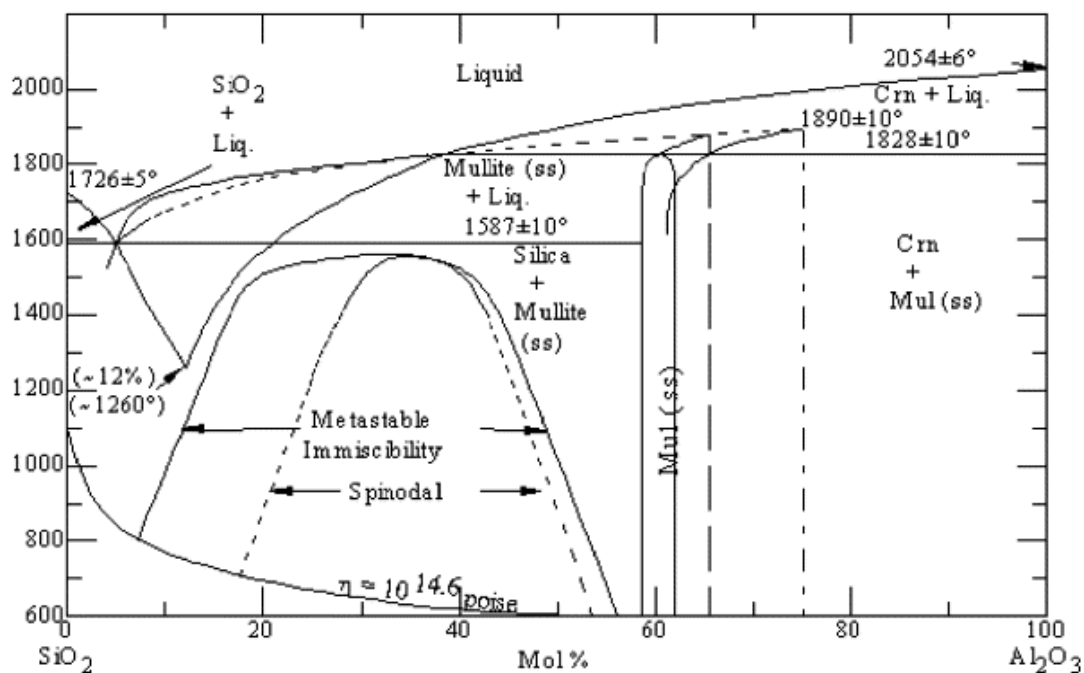


Ako popisuje rovnica 2.5, ďalšou kryštalickou fázou je cristobalit, ktorý vzniká kryštalizáciou amorfného SiO_2 pri teplotách nad $1\,200^\circ\text{C}$.



Táto schéma je veľmi zjednodušená hlavne v tom, že stechiometrické vzorce nevystihujú určitú kolísavosť v štruktúre a zložení jednotlivých produktov (metakaolinit môže obsahovať malé množstvo H_2O , spinelová zlúčenina môže mať značné rozdiely v pomere oboch oxidov) [9].

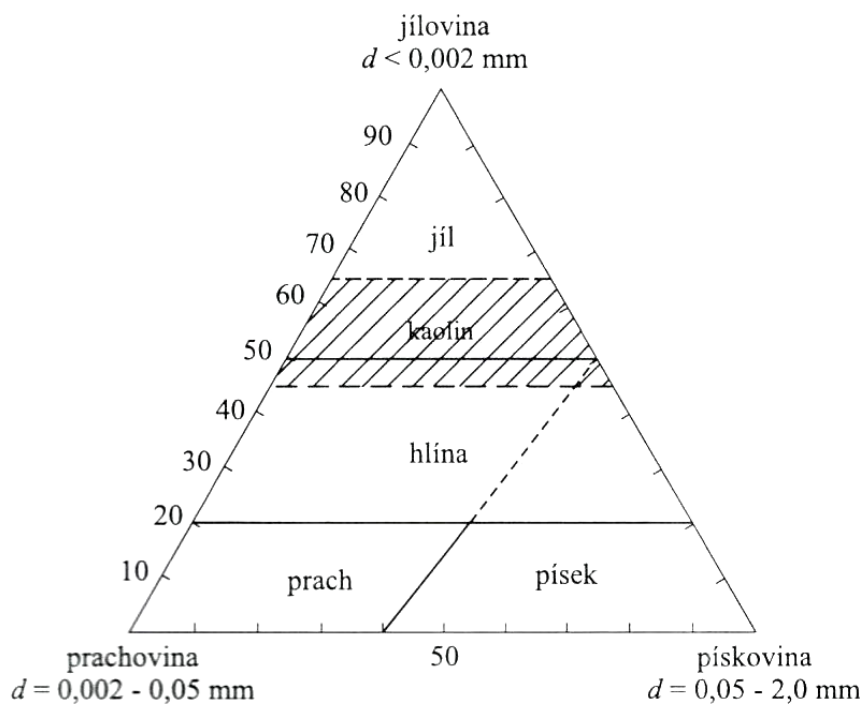
Rovnovážny diagram sústavy $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Obr. 2.2) zobrazuje oblasti stability jednotlivých fáz.



Obr. 2.2 – Rovnovážny diagram sústavy Al_2O_3 – SiO_2 [13].

2.1.2 Kaolin

Patrí medzi plastické keramické suroviny. Sú to jemnozeme, ktoré podľa granulometrického zloženia zaberajú miesto medzi ílami a hlinami. Podľa Obr. 2.3 sú teda kaoliny zeminy s obsahom 45 – 64 % íloviny, 0 – 55 % prachoviny a 0 – 55 % pieskoviny.



Obr. 2.3 – Rozdelenie jemnozemí [2].

Kaoliny podľa bohatosti výplavu (t.j. obsahu častíc zeminy s veľkosťou častíc menších než 20 μm) delíme na:

- bohaté: viac ako 35 %
- stredne bohaté: 20 – 35 %
- chudobné: 12 – 20 %

Kaoliny s výplavom menším ako 12 % nie sú priemyselne využiteľné.

Plavený kaolin obsahuje približne 80 % a viac kaolinitu. Okrem neho obsahuje aj rôzne prímеси ílových minerálov ako kremeň, illit, muskovit, vybielený biotit a malý obsah montmorillonitu. Behom plavenia kaolinu je snaha o zníženie prímеси oxidov a hydroxidov trojmocného železa (hematit, goethit, limonit), ďalších zlúčenín železa (siderit, pyrit), oxidov titanu, zirkonu a iných zlúčenín.

Významné ložiská kaolinu v Českej republike sú predovšetkým na Karlovarsku, Plzeňsku a Podbořansku. Medzi kaoliny z oblasti Karlovarska patrí aj Sedlec Ia, ktorý bol v tejto práci použitý na syntézu gehlenitu a anortitu. Tieto kaoliny sa vyznačujú vysokým obsahom kaolinitu, ktorý zabezpečuje jemnozrnnosť, pevnosť v plastickom stave aj po vysušení, výhodné reologické vlastnosti aj vysoko koncentrovaných vodných suspenzií a bielu farbu po výpale [2].

Tab. 2.1 – Zloženie kaolinu Sedlec Ia [2].

Obsah (hmot. %)									
Chemické zloženie							Fázové zloženie		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	(K, Na) ₂ O	kaolinit	kremeň	sľudové min.
46,8	36,6	0,85	0,25	0,70	0,45	1,15	91	2	7

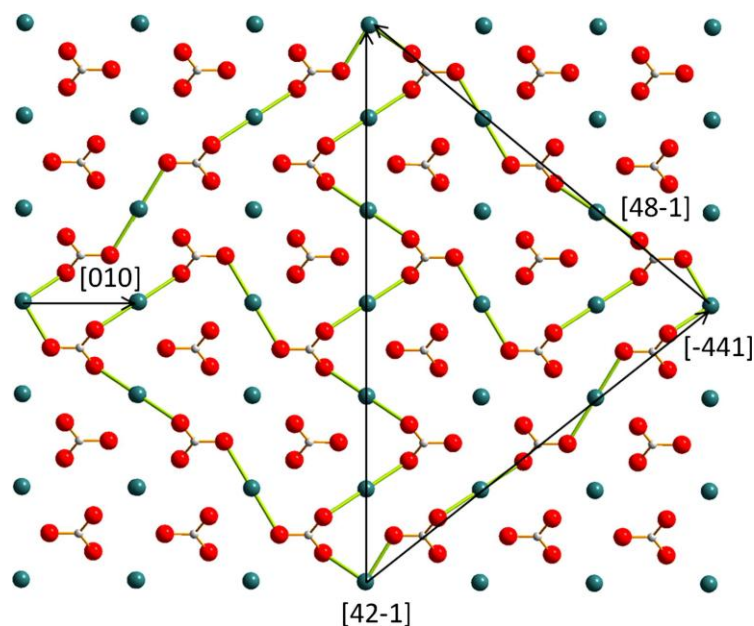
Tab. 2.2 – Tabuľka niektorých vlastností kaolinu Sedlec Ia [2].

Strata žíhaním SŽ (%)	Merný povrch S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Zmrštenie sušením Z _S (%)
13,2	17,5	7,5

2.1.3 Vápenec

Je hornina sedimentačného pôvodu s prevažujúcim obsahom uhličitanu vápenatého, tzv. kalcitu CaCO₃.

Základom štruktúry sú skupiny CO₃ ktorých tvar je trigonálne planárny. Katióny Ca²⁺ prepojujú tieto skupiny cez vlastné koordinačné polyédre. Ich koordinačné číslo je šesť a koordinujú iba s atómami kyslíka. Symetria je trigonálna [14] .



Obr. 2.4 – Štruktúra vápenca [15].

Pri výpale keramického črepu dochádza k endotermickému rozkladu v teplotnom intervale 750 – 800 °C podľa rovnice:



Reakcia je spojená s úbytkom hmotnosti o 44 % a zmenšením objemu o 1,6 % [2]. Tento proces rozkladu bol mnohokrát študovaný a za najpravdepodobnejší mechanizmus sa považuje tzv. model zmršťujúceho sa jadra (viz kapitola 2.2.4). Častice vápenca sa pokrývajú súvislou vrstvou vápna, a rozhranie CaCO_3/CaO sa posúva do stredu častice konštantnou rýchlosťou. Reakcia sa odohráva práve na tomto fázovom rozhraní, pričom vznikajúci oxid uhličitý uniká vrstvou pórovitého oxidu vápenatého. O výslednej rýchlosti procesu rozhodujú rýchlosť reakcie na rozhraní CaCO_3/CaO , rýchlosť transportu CO_2 vrstvou produktu, rýchlosť transportu CO_2 do okolitej plynnej atmosféry a rýchlosť prívodu tepla do reakčnej zóny [9].

2.1.4 Anortit

Anortit je vápenatý živec so vzorcom $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Živce a zástupci živcov (foidy) sú prakticky jediná surovina, ktorá vnáša do keramických zmesí alkálie. Obsah alkálií v prírodných živcoch kolísava medzi 10 – 15 %. V keramických zmesiach plnia funkciu taviva. Pri výpale tvoria taveninu, ktorá spája kryštalické fázy črepu. Často spolupôsobí pri tvorbe nových kryštalických fáz. Po ochladení tvorí matrix, čo je nekryštalická sklená fáza keramického črepu.

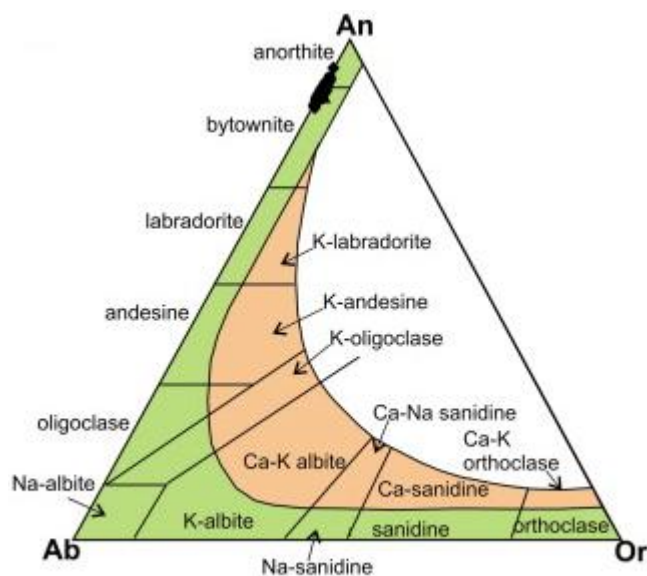
Krajní členovia skupiny živcov sú:

sodný živec: albit (Ab)

draselný živec: ortoklas (Or)

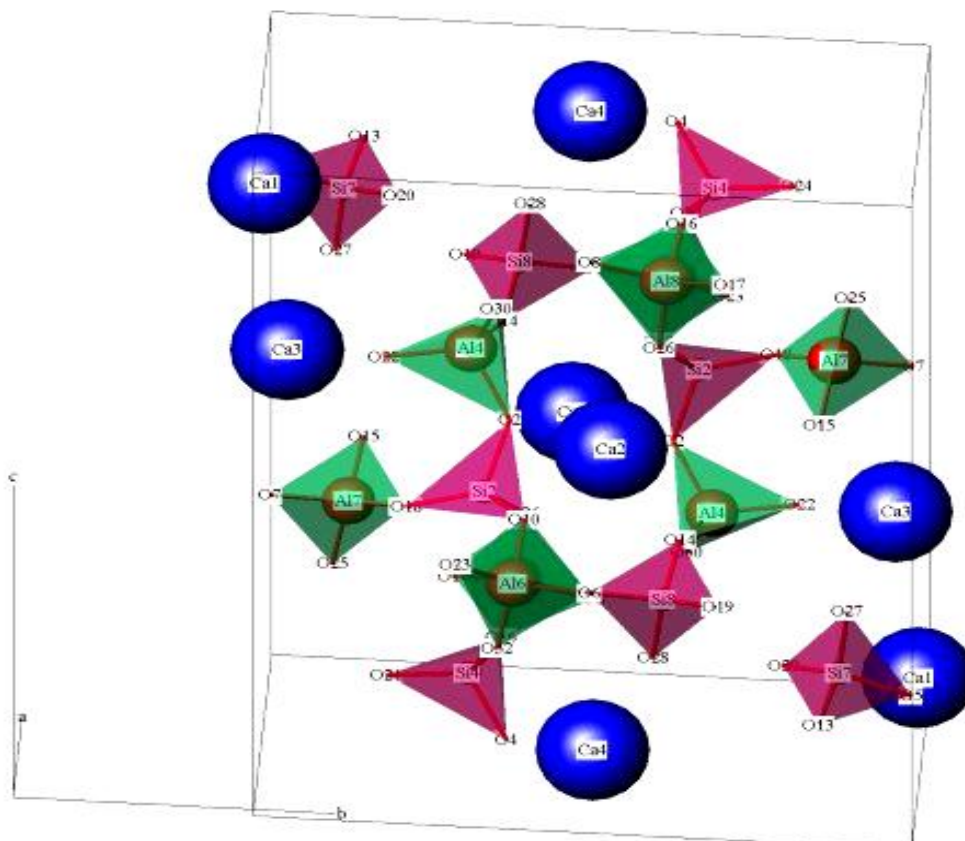
vápenatý živec: anortit (An)

Títo krajní členovia spolu tvoria tuhé roztoky, ktorých zloženie je znázornené na Obr. 2.5. Biela plocha zobrazuje oblasť, kedy substitúcia nenastáva. Samotný anortit sa v prírode ako surovina pre keramiku nenachádza a vyskytuje sa iba v týchto tuhých roztokoch zmiešaných živcov [1].



Obr. 2.5 – Tuhé roztoky živcov [16].

Štruktúru anortitu tvoria tetraédre SiO_4 a AlO_4 , ktoré cez spoločné kyslíky vytvárajú trojrozmernú mriežku. Medzi susednými tetraédrami sú dutiny, v ktorých sa nachádzajú kióny Ca^{2+} . Formálne je štruktúra anortitu odvodená z priestorovej mriežky SiO_2 nahradením kiónov Si^{4+} kiónmi Al^{3+} . Pričom počet nahradených Si^{4+} nepresahuje polovicu. Anortit kryštalizuje v triklinickej kryštalografickej sústave.

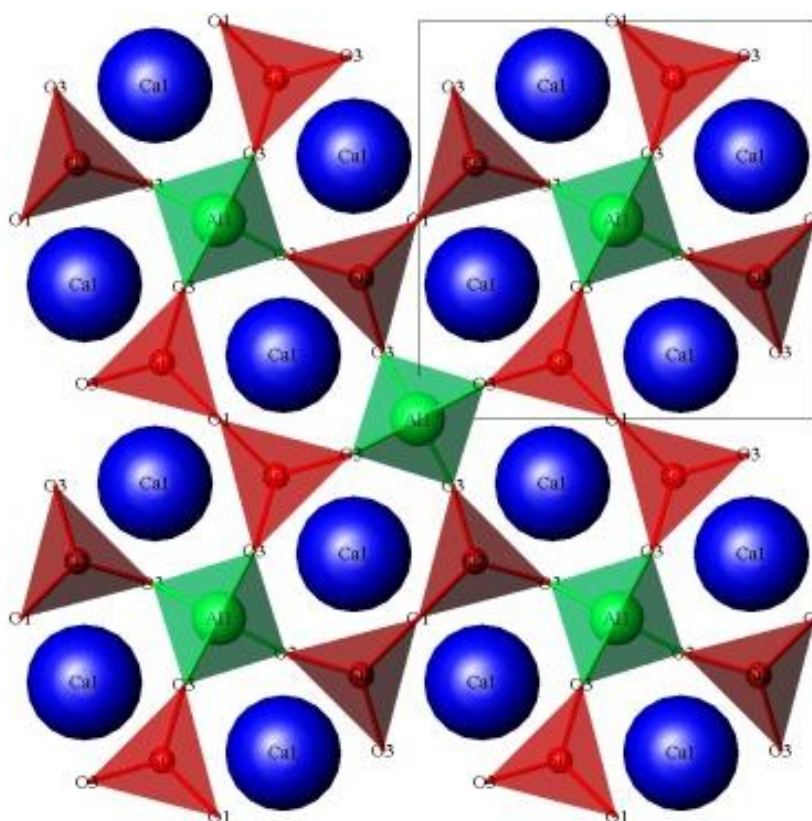


Obr. 2.6 – Štruktúra anortitu [14].

Prídavok anortitu do zmesi sodného a draselného živca zhoršuje tavitel'nosť zmesi. Príčinou je jeho oveľa vyššia teplota topenia $1\,553 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, keďže teplota topenia draselného živca je $1\,150 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a sodného $1\,118 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výroba sa tým pádom stáva nákladnejšou a teda anortit sa ako tavivo v praxi nepoužíva [2].

2.1.5 Gehlenit

Gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) patrí do tetragonálnej kryštalografickej sústavy. V štruktúre sú tetraédre SiO_4 prepojené do nepravidelných vrstiev. Vrstvy sú medzi sebou prepojované cez atómy Ca v nepravidelnej osempočetnej koordinácii. Vždy obsahuje určitý podiel atómov železa, horčíka a časť atómov kremíka býva nahradená atómami hliníka [14].



Obr. 2.7 – Štruktúra gehlenitu v rovine (001). Vyznačená je základná bunka [14].

Gehlenit tvorí tuhé roztoky s akermanitom tzv. melility [17]. V prírode sa často vyskytuje v neovulkanických bazických efuzivách a žilných bazických horninách [18].

2.1.6 Vznik gehlenitu a anortitu v keramickom črepe

V zmesi dôjde najskôr k rozkladu vápenca a kaolinitu podľa rovníc [19]:



Vznik gehlenitu:

- Reakciou metakaolinitu s oxidom vápenatým



- Reakciou mullitu s oxidom vápenatým:

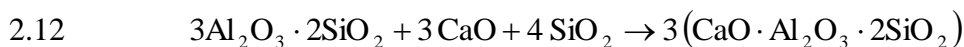


Vznik anortitu [2]:

- S ďalším rastom teploty vzniká z gehlenitu anortit reakciou s metakaolinitom a oxidom kremičitým:

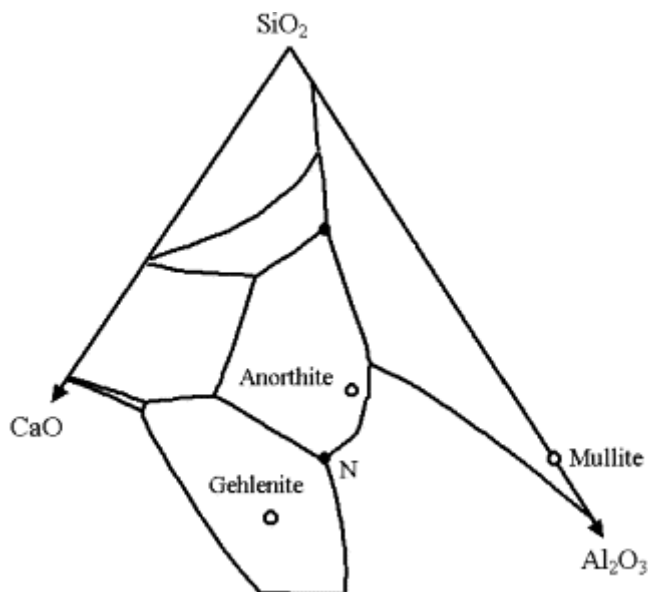


- Reakciou mullitu s oxidom vápenatým



Podľa novších výskumov však mullit v zmesi vôbec nevzniká. Nikdy totiž nebol detekovaný aj napriek tomu, že aktivačná energia tvorby mullitu je menšia ako gehlenitu a anortitu. Ako vysvetlenie sa uvádza podobnosť v 3D štruktúre metakaolinitu, gehlenitu a anortitu, pričom štruktúra mullitu je veľmi odlišná [19, 20].

Na Obr. 2.8 je znázornený ternárny diagram sústavy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ s polohami anortitu a gehlenitu.



Obr. 2.8 – Ternárny fázový diagram sústavy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [19].

Reakcie vzniku kryštalickej nestabilnej fázy gehlenitu a stabilnej fázy anortitu sú procesy spojené s objemovou expanziou materiálu. Tým sa zastaví jeho zmršťovanie spôsobené rozkladom metakaolinitu. Súčasne sa vytvára pevné spojenie so zrnami kremeňa, ktorý taktiež znižuje tendenciu črepu k zmršťovaniu [2].

2.2 Mechanizmus a kinetika heterogénnych procesov

2.2.1 Izotermické metódy

Cieľom kinetického štúdia procesu je matematický popis jeho časového priebehu a jeho závislosti na podmienkach, ktoré ho ovplyvňujú. Spôsob ako sa dopracovať k výsledku, je meranie závislosti stupňa premeny na čase (rovnica 2.13) pri konštantnej teplote a iných podmienok napr. tvaru a rozdelenia veľkosti častíc, charaktere povrchu a pod.

Experimentálna závislosť

$$2.13 \quad y = f(t)$$

sa prevádza na tvar

$$2.14 \quad g(y) = k \cdot t$$

kde k je rýchlostná konštanta závislá na teplote prípadne na ďalších premenných, nezávisí však na čase, ani na y . Tvar funkcie $g(y)$ je určený skusmo.

Izotermický priebeh reakcií pevných látok závisí na geometrickom usporiadaní reagujúcich fáz, na mechanickom procese a je možné ho popísať zjednodušenými matematickými modelmi, ktoré sú uvedené v Tab. 2.3.

Tab. 2.3 – Hodnoty konštanty K a tvar funkcie na povahe riadiaceho deja [9].

Označenie	$g(y) = k \cdot t$	Predpokladaný riadiaci dej	K
D ₁	$y^2 = k \cdot t$	Reakcia riadená difúziou	0,2500
D ₂	$(1-y)\ln(1-y) + 2 = k \cdot t$		0,1534
D ₄	$1 - \frac{2}{3}y - (1-y)^{\frac{2}{3}} = k \cdot t$		0,6367
R ₂	$1 - (1-y)^{\frac{1}{2}} = k \cdot t$	Reakcia na fázovom rozhraní	0,2929
R ₃	$1 - (1-y)^{\frac{1}{3}} = k \cdot t$		0,2063
F ₁	$-\ln(1-y) = k \cdot t$	Nukleácia produktu	0,6931
A ₂	$2 - \ln(1-y) = k \cdot t$		0,8326
A ₃	$3 - \ln(1-y) = k \cdot t$		0,8850

Je zvolený tvar kinetickej rovnice, u ktorej je predpoklad, že by mohla odpovedať mechanizmu študovaného procesu. Namerané hodnoty y a času t sú dosadené do rovnice a graf závislosti $g(y)$ na čase je priamka prechádzajúca počiatkom súradnicového systému. Z grafu funkcie je určená hodnota rýchlostnej konštanty k ako smernica priamky.

Druhý krok je vystihnúť teplotnej závislosti rýchlostnej konštanty. Vychádza sa z Arrheniovho vzťahu (rovnica 2.15) alebo jeho logaritmického tvaru (rovnica 2.16) a stanovuje sa predexponenciálny faktor a aktivačná energia. Pri ich stanovení je potrebné vyšetriť časovú závislosť stupňa premeny najmenej pri dvoch teplotách.

Dosadením rýchlostných konštánt $k_1(T_1)$ a $k_2(T_2)$ do Arrheniovho vzťahu sa získajú hodnoty predexponenciálneho faktora a aktivačnej energie vynesением závislosti $\ln k(T)$ na $\frac{1}{T}$.

Výsledkom je priamka so smernicou $\frac{E_A}{R}$ a úsekom $\ln A$.

$$2.15 \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$2.16 \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Pri heterogénnych reakciách je závislosť $\ln k(T)$ na $\frac{1}{T}$ často nelineárna. Je to spôsobené tým, že mechanizmus reakcie je iný pri nižších teplotách ako pri vyšších. Závislosť sa v skutočnosti skladá z dvoch lineárnych úsekov, ktorých priesečník však často nie je príliš ostrý.

Aktivačnú energiu procesu je možné stanoviť aj zo závislostí stupňa premeny na čase zistených pri niekoľkých teplotách vyjadrením času nutného k dosiahnutiu určitého stupňa premeny (napr. $y = 0,5$). Graf závislosti $\ln t_{0,5}$ proti reciprokej teplote je priamka, ktorej smernica je $\frac{E_A}{R}$.

V kondenzovaných systémoch je ťažká realizácia izotermického priebehu študovaného procesu. Ak sa jedná o procesy prebiehajúce za vysokých teplôt, prebehne proces sčasti v etape ohrevu vzorky na požadovanú teplotu t.j. za neizotermických a nedefinovateľných podmienok [9].

2.2.2 Metóda založená na redukovanom čase

Ide o prekreslenie experimentálne vyšetrennej závislosti $y = f(t)$ na závislosť $y = f(\tau)$ pričom platí $\tau = \frac{t}{t_{0,5}}$, τ sa nazýva redukovaný čas a $t_{0,5}$ je doba nutná k dosiahnutiu premeny $y = 0,5$ [9].

2.2.3 Neizotermické metódy

Je sledovaná vlastnosť systému, ktorá je mierou stupňa premeny v závislosti na teplote, ktorá rastie konštantnou rýchlosťou.

a) Metóda podľa Freemana a Carrolovej

Kinetiku deja je možné popísať konštitutívnou rovnicou

$$2.17 \quad -\frac{dy}{dt} = A \cdot \left[\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \right] \cdot y^n$$

Zlogaritmovaním, diferenciáciou a úpravou dostaneme tvar:

$$2.18 \quad \frac{d \ln \left(-\frac{dy}{dt} \right)}{d \ln y} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{d \left(\frac{1}{T} \right)}{d (\ln y)} + n$$

Spôsob vyhodnotenia krivky závislosti y na čase t spočíva vo vymedzení teplotných intervalov a odčítaní hodnôt. Krivku rozdelíme rovnakými teplotnými intervalmi o šírke ΔT . Na začiatku každého intervalu je odčítaná hodnota y , T a hodnota $\frac{dy}{dt}$ daná smernicou

dotyčnice. Vynesením závislosti $\frac{\Delta \ln \left(-\frac{dy}{dt} \right)}{\Delta \ln y}$ proti $\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln y}$ je smernica priamky podiel $\frac{E_A}{R}$ a úsek na ose y je n . Metóda je veľmi pracná a často aj bez výsledku.

b) Integrálna metóda

Všeobecný tvar konštitutívnej rovnice:

$$2.19 \quad \frac{dy}{dt} = A \cdot \left[\exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \right] \cdot f(y)$$

Separácia premenných, integrácia, zanedbanie teploty T_l (pokiaľ je dosatočne nízka oproti teplote, pri ktorej reakcia začína prebiehať) a tým aj dolnej medze integrálu a prevedenie na logaritmický tvar vedie k výrazu:

$$2.20 \quad \ln g(y) - \ln \left[p \left(\frac{E_A}{RT} \right) \right] = \ln \frac{AE_A}{R\Theta}$$

kde $\Theta = \frac{dT}{dt}$ je rýchlosť ohrevu.

Grafický spôsob vyhodnotenia je založený na lineárnej závislosti $\ln \left[p \left(\frac{E_A}{RT} \right) \right]$ na $\frac{1}{T}$ v širokom intervale teplôt pre konštantnú hodnotu E_A .

V prípade, že $g(y)$ odpovedá mechanizmu študovaného deja, závislosť $\ln [g(y)]$ na reciprokej teplote bude priamka rovnobežná s priamkovou závislosťou funkcie $p \left(\frac{E_A}{RT} \right)$.

Hodnota aktivačnej energie sa sa vypočíta zo smernice priamky:

- Porovnaním so sadou priamok vystihujúcich závislosť $\ln \left[p \left(\frac{E_A}{RT} \right) \right]$ na $\frac{1}{T}$.
- Použitím približného vzorca $E_A = R \cdot tg\omega - 2R\tilde{T}$, kde $tg\omega$ je smernica priamky a \tilde{T} stredná teplota intervalu, v ktorej reakcia prebieha [9].

2.2.4 Procesy riadené nukleáciou

Model predpokladá závislosť rýchlosti formovania nukleí na počte energeticky výhodných polôh N_0 , ktoré sú často spôsobené nečistotami alebo defektmi v kryštálovej mriežke. Pre nukleáciu produktu \dot{N} platí:

$$2.21 \quad \dot{N} = k_N \cdot (N_0 - N)$$

kde N je počet nukleí v čase t a k_N je rýchlostná konštanta. Rýchlosť rastu je teda priamoúmerná počtu nepremených centier nukleácie.

Rast nukleí, ktorý následuje nukleáciu je možné vyjadriť výrazom:

$$2.22 \quad V(t) = \int_0^t \left[\int_{\tau}^t \dot{G}(\cdot) \cdot d\tau \right] \cdot \left(\dot{N} \right)_{t=\tau} d\tau$$

kde $V(t)$ je objem nukleí, \dot{N} je rýchlosť nukleácie, τ je čas začiatku nukleácie a $\dot{G}(t)$ je funkcia rastu (rýchlosť rastu) a tvaru nukleí.

Funkcia $\dot{G}(t)$ môže mať charakter povrchovej chemickej reakcie alebo charakter difúzie.

Spôsob určenia priebehu konverzie v čase závisí na spôsobe analytického vyjadrenia okamžitého objemu kryštalickej fázy ako funkcie rýchlosti nukleácie \dot{N} a rastu nukleí $\dot{G}(t)$. V prípade, že nukleácia je riadená reakciou na povrchu, je tridimenzionálna a izotropická, potom objem nukleí schopných ďalšieho rastu v čase τ je:

$$2.23 \quad G(t) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot k_G^3 \cdot (t - \tau)^3$$

Rovnica 2.22 teda nadobúda tvar:

$$2.24 \quad V(t) = \frac{4}{3} k_G^3 \int_0^t (t - \tau)^3 \dot{N} d\tau$$

kde k_G je rýchlostná konštanta rastu nukleí.

Definíciou stupňa kryštalizácie ako pomer objemu kryštálov v telese v čase t a objemu v čase $t \rightarrow \infty$ ako $y = \frac{V(t)}{V_\infty}$ a použitím základného pravidla predpokladu nukleácie, že

rýchlosť nukleácie je konštantná $\dot{N} = k_N N_0 = konst$, dostaneme výraz

$$2.25 \quad y = \frac{\pi N_0 k_G^3 k_N t^4}{3v_\infty}$$

Môžeme uvažovať nukleáciu s konštantným počtom nukleačných polôh $N = N_0$.

A vtedy pre stupeň kryštalizácie platí:

$$2.26 \quad y = \frac{4\pi N_0 k_G^3 t^3}{3v_\infty}$$

Vyššie popísané modely neberú do úvahy tzv prekryv nukleí t.j. proces kedy sa počet nukleí nemôže zvyšovať neobmedzene, pretože jednotlivé nuklee sa počas zvažovania svojho objemu stretnú a tým sa ich rast zastaví. Pre maximálny dosiahnuteľný stupeň kryštalizácie kedy nedochádza k prerastaniu nukleí, platí:

$$2.27 \quad y_{\max} = \int_0^t \frac{dy}{(1-y)} = -\ln(1-y)$$

Dosadením y do rovníc 2.25 a 2.26 dostaneme výraz ktorý zahrňuje aj prekryv nukleí. Ide o tzv. J–M–A–Y–K (Johanson–Mehl–Avrami–Yerofeyev–Kolgomorov) rovnicu:

$$2.28 \quad -\ln(1-y) = k \cdot t^n$$

kde k je celková rýchlostná konštanta, a n je tzv. Avramiho koeficient, ktorý závisí na tvare nukleí, rozmerovosti (2D, 3D) ich rastu a rýchlosti ich tvorby.

Ak je proces riadený difúziou, funkcia rastu nukleí je nahradená funkciou $G(t) \approx D^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}$. Výsledná rovnica je rovnaká ako 2.28 ale s inými hodnotami parametrov k a n .

Analýza vzťahu 2.28 ukazuje, že celková aktivačná energia je súčet parciálnych energií nukleácie, rastu nukleí a difúzie. Predexponenciálny faktor závisí na geometrii a počte vhodných miest na nukleáciu [21].

Model zmršťujúceho sa jadra najlepšie popisuje zmenu mikroštruktúry systému, kedy nukleácia novovytvárajúcej sa fázy nastáva iba na fázovom rozhraní pôvodných fází a rýchlosť nukleácie je omnoho väčšia ako rýchlosť rastu nukleí.

Počiatočný systém tvoria guľovité častice pevnej látky A reagujúce s okolitým prostredím tj. látkou B. Látka B vniká do častíc A, ktoré sa menia na produkt AB bez toho, aby sa menila ich veľkosť. Reakciou, ktorá nastane na povrchu častice sa povrch pokryje súvislou vrstvou nukleí produktu AB. Rast tejto vrstvy ďalej pokračuje dovnútra častice. Celý proces sa skladá z prísunu látky B vrstvou produktu na rozhranie a reakcie na rozhraní.

Na povahe riadiceho deja závisí tvar funkcie $y = f(t)$, viz Tab. 2.3 [9].

2.2.5 Procesy bez nukleácie; sublimácia, disolúcia a spinodálny rozklad

Sublimáciu popísal Langmiur pomocou toku odparujúcich sa častíc na jednotku plochy:

$$2.29 \quad \vec{o} = \frac{P_{eq}}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

kde P_{eq} je rovnovážny parciálny tlak pary, M je mólová hmotnosť, R univerzálna plynová konštanta a T termodynamická teplota.

Mechanizmus sublimácie je popísaný ako reakcia na povrchu a následná desorbcia.

S disolúciou pevných látok v tavenine sa často stretávame pri vysokoteplotných heterogénnych reakciách a je to špeciálny prípad reakcií typu $A_{(s)} + B_{(l)} \rightarrow C_{(l)}$, ktoré nezahrňujú nukleáciu. Proces pozostáva z dvoch krokov:

- chemická reakcia na povrchu
- transport reaktantov k rozhraniu a produktov z rozhrania.

Rýchlosť rozpustenia pevnej fázy \dot{m} je:

$$2.30 \quad \dot{m} = k \cdot A \cdot (C^0 - C)$$

kde k je rýchlostná konštanta, A je povrch rozhrania, C je okamžitá koncentrácia pevnej látky v roztoku a C^0 je koncentrácia látky na povrchu, keď je povrch nasýtený.

Pokiaľ je riadiaci proces difúzia skrz vrstvu o hrúbke δ_D^* , namiesto rýchlostnej konštanty k vystupuje v rovnici 2.30 difúzny koeficient D :

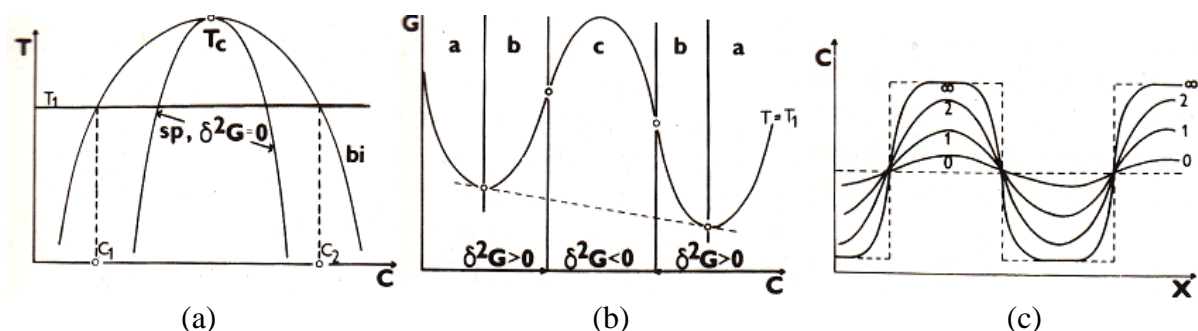
2.31

$$\dot{m} = \frac{D \cdot A \cdot (C^0 - C)}{\delta_D^*}$$

Trojrozmerné častice rovnomerne distribuované v roztoku sa môžu rozpúšťať ako v rovnovážnom, tak v nerovnovážnom stave.

Vzťahy 2.30, 2.31 platia pre častice s planárnym povrchom, neberie sa do úvahy neustála zmena povrchu častice, ktorá sa pri rozpúšťaní znižuje. Pokiaľ dislúcia prebieha pri rôznych hodnotách toku, môže sa riadiaci proces líšiť. Pri nízkych rýchlostiach je to väčšinou difúzia, zatiaľčo pri zvyšovaní rýchlosti toku sa dominantným procesom stáva reakcia na povrchu.

Spinodálny rozpad je transformácia vyskytujúca sa v systémoch, ktoré obsahujú pevné roztoky. Je spôsobená termodynamickou nestabilitou niektorých systémov a vyznačuje sa absenciou bariéry nukleácie. Ide o fázovú premenu, jej výsledkom je dvojfázový systém, v ktorom sú obe fázy spojitý a navzájom do seba prenikajú. Viz Obr. 2.2 kde je viditeľná oblasť spinodálneho rozpadu v systéme $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.



Obr. 2.9 – Spinodálny rozpad [21].

Binárny fázový diagram (Obr. 2.9 (a)) závislosti termodynamickej teploty T na koncentrácií C zobrazuje oblasť nemiešateľnosti (binóda, bi) a oblasť spinodálneho rozpadu (sp). V oblasti kde $T < T_c$ sú fázy nemiešateľné a systém sa rozpadá na dve zmesi (C_1 , C_2). Zmena voľnej energie počas koncentračných zmien.

$$\Delta G = G(C_0 + \Delta C) + G(C_0 - \Delta C) - 2G(C_0) \quad (2.1)$$

kde

$$G = \left(\frac{d^2 G}{dC^2} \right)_{C_0} \cdot (\Delta C)^2 \quad (2.2)$$

Na Obr. 2.9 (b) je zobrazený graf závislosti voľnej energie G na koncentrácií C s tromi oblasťami:

- stabilná oblasť, $\Delta G > 0$ pre všetky ΔC
- oblasť nukleácie, $\Delta G > 0$ pre všetky malé ΔC , $\Delta G \geq 0$ pre veľké ΔC
- oblasť, kde $\Delta G < 0$ pre všetky ΔC

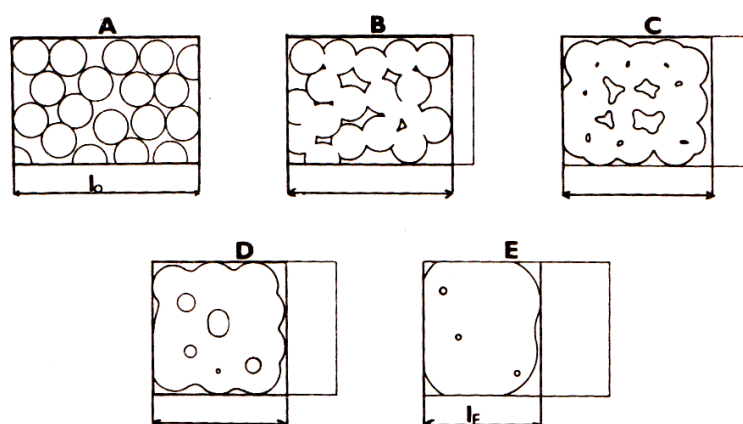
Graf závislosti koncentrácie C na priestorovej súradnici x zobrazuje časový priebeh spinodálneho rozpadu (Obr. 2.9 (c)) [21].

2.2.6 Spekanie

Spekanie je proces, kedy sa dve dotýkajúce sa mikroskopické častice pevnej fázy samovoľne spájajú v jedno teleso. Ide o proces, kedy je práškový materiál (zhotovený najčastejšie lisovaním) spojený v kompaktné pevné teleso zahriatím na teplotu oveľa nižšiu ako je teplota topenia, obvykle sa jedná o 0,8 až 0,9 hodnoty absolútnej teploty topenia [1, 3]. Hnacou silou spekania je znižovanie povrchovej energie sústavy tvorbou kontaktov (tzv. krčkov) medzi časticami [2].

Priebeh spekania je zobrazený na Obr. 2.10, pričom jednotlivé etapy by sa dali opísať ako:

- A. Nultá fáza (mechanické spojenie častíc)
- B. Počiatočná fáza (formovanie krčkov)
- C. Fáza uzatvárania pórov
- D. Fáza zmenšovania pórov
- E. Fáza rastu zŕn (redukcia styčnej plochy) [21].



Obr. 2.10 – Priebeh spekania [21].

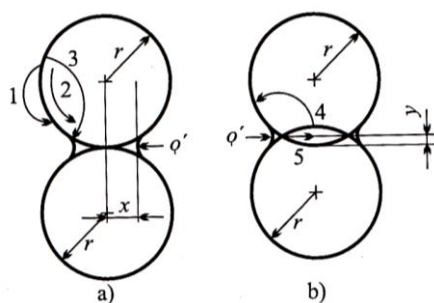
Nultá fáza (mechanické spojenie častíc) predstavuje zlisovanie práškovej sústavy za izbovej teploty. Vplyvom síl van der Waalsového typu dôjde k elastickej deformácii častíc a vzniku elementárneho krčku v pomere k veľkosti zrna:

$$2.32 \quad \frac{x}{r} \approx \left(\frac{\gamma_s}{10 \cdot r \cdot G} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Kde x je veľkosť elementárneho krčku, r polomer zrna, γ_s plošná hustota Gibbsovej energie povrchu, G modul pružnosti v šmyku spekanej látky [2].

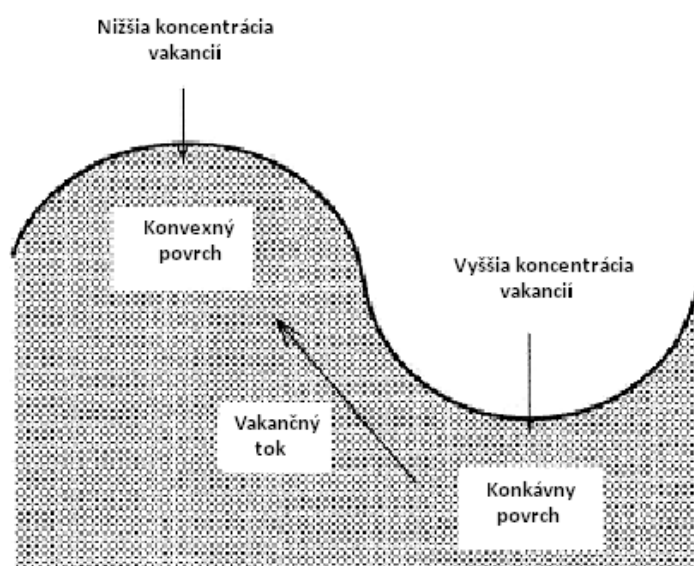
Počiatočná fáza (fáza formovania krčkov) môže prebiehať podľa rôznych modelov. Ide o modely tvorby krčku bez zmrštenia a so zmrštením sústavy, pričom modely sa môžu uskutočniť viacerými mechanizmami:

- a) bez zmrštenia sústavy:
 1. vyparovaním a kondenzáciou
 2. povrchovou difúziou
 3. vnútornou difúziou z povrchu častíc
- b) so zmrštením sústavy:
 4. objemová difúzia z hranice medzi časticami
 5. hraničná difúzia pozdĺž hranice medzi časticami
 6. viskózný tok [2, 21].



Obr. 2.11 – Model spekania dvoch guľových častíc bez prítomnosti kvapalnej fázy [2].

Okrem vyparovania a kondenzácie sú všetky modely založené na difúzií. Ide o difúziu vakancií v dôsledku ich koncentračného gradientu, ktorý vzniká v dôsledku rozdielu krivosti povrchov existujúcich na spekanom telese. Koncentrácia vakancií na konvexnom povrchu je nižšia ako na rovnom. U konkávneho povrchu je to naopak [21].



Obr. 2.12 – Difúzia vakancií [22].

Mechanizmus vyparovanie – kondenzácia sa uplatňuje u látok, ktoré sú prchavé. Hnacou silou je rozdiel rovnovážnych tlakov pary pevnej látky nad vypuklým povrchom guľovej častice a vydutým povrchom [9].

Toto štádium zahŕňa stav, kedy póry, ktoré sa tvoria medzi zrnami dosahujú asi 20 % plochy prierezu zŕn. Zrná nemenia svoj počet, veľkosť, štruktúru a nemení sa ani počet pórov [2].

Existujú rôzne **metódy stanovenia mechanizmu počiatočnej fázy**.

Z Obr. 2.11 je zrejmé, že na tvorbe krčkov sa podieľajú všetky mechanizmy, avšak v rôznej miere. Prevažujúci mechanizmus závisí na počiatočnom stave spekaného systému (počet kontaktov medzi časticami) a na podmienkach, hlavne teplote [2].

Časový priebeh tvorby krčkov pri konštantnej teplote sa dá vyjadriť rovnicou:

$$2.33 \quad \frac{x^p}{a^q} = K \cdot t$$

Kde x je polomer krčku, a je polomer dvoch rovnakých dotýkajúcich sa častíc, t je čas a p, q a K sú konštanty závislé na mechanizme.

Tab. 2.4 – Hodnota koeficientov p, q v závislosti na mechanizme počiatkovej fázy [9].

Mechanizmus	$p - q$
Vyparovanie a kondenzácia	3 – 1
Objemová difúzia	5 – 2
Povrchová difúzia	7 – 3
Intergranulárna difúzia	6 – 2
Viskózný tok	2 – 1

Zlogaritmovaním a vynesением experimentálnych dat $\log x$ proti $\log t$, dostaneme priamku kde je možné zo smernice $\frac{1}{p}$ a hodnoty úseku stanoviť exponenty p, q .

Ďalšia metóda je tzv. Herringova metóda, ktorá vyšetruje časový priebeh spekania na dvoch monodisperzných vzorkách toho istého materiálu s rôznou veľkosťou častíc a_1 a a_2 . Platí:

$$2.34 \quad \log \frac{t_1}{t_2} = (p - q) \log \frac{a_2}{a_1}$$

Kde t_1 je doba potrebná na dosiahnutie pomeru $\frac{x_1}{a_1}$ a t_2 doba potrebná na dosiahnutie pomeru $\frac{x_2}{a_2}$. Hodnota $p - q$ je stanovená podľa Tab. 2.4 [9, 21].

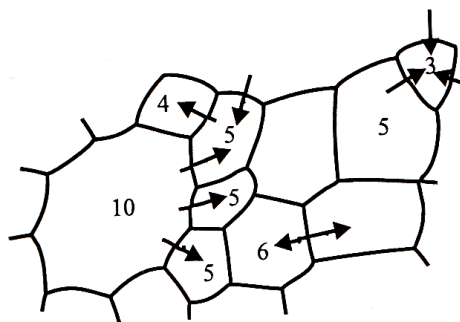
Vo fáze uzatvárania pórov podľa Colbeho spekaním monodisperzných guľovitých častíc, usporiadaných do kubickej kryštálovej mriežky, vznikne štrnásťsten. Póry valcovitého tvaru, ktoré ležia na jeho hranách a tvoria spojitú sieť sa v neskoršom štádiu uzatvárajú a vytvárajú izolované póry guľovitého tvaru ležiace v rohoch štrnásťstenu.

Vo fáze zmenšovania pórov sa uplatňuje difúzny model, ktorý vysvetľuje experimentálne zistenú skutočnosť, že v spekanom materiále miznú najskôr póry ležiace na hraniciach zŕn ako póry vo vnútri spekaných častíc. Na zmenšovaní pórov sa podieľa nielen objemová, ale taktiež intergranulárna difúzia [9].

Po zmiznutí pórov vznikne vo **fáze rastu zŕn** polykryštalický neporézny agregát. V ideálnom prípade, by sa polykryštalický materiál mal premeniť na monokryštál, v ktorom hranica zŕn a tým aj medzifázová energia zmiznú. V skutočnosti sa spekanie zastaví na určitom rozdelení veľkosti zŕn. Môžu nastať dva prípady:

- s rastom veľkosti zŕn sa zmenšujú póry až do úplného vymiznutia bez toho, aby sa zmenilo rozdelenie ich veľkosti. Dosiahne sa teoretickej hustoty materiálu.
- pri dosiahnutí 0,92 až 0,98 hustoty materiálu začnú rásť niektoré zrná tak rýchlo, že dojde k uzavretiu pórov, ktoré sú na ich hraniciach, do zŕn. Nedosiahne sa teoretickej hustoty materiálu [2].

Rovné hranice medzi zrnami môžu mať iba zrná, ktoré majú na priereze 6 strán, u zŕn s nižším počtom strán vznikne konvexná hranica, u zŕn s vyšším konkávna. Konkávny povrch má nižšiu povrchovú energiu, a preto sa budú hranice zŕn s konkávnym povrchom pohybovať smerom do stredu menších zŕn [9].



Obr. 2.13 – Smer pohybu medzných plôch kryštálov do stredu menších zrn. Čísla udávajú počet strán zrna [2].

V keramickej praxi sa často využíva proces spekania vo viacfázových systémoch, kedy tento proces prebieha súčasne s fázovými premenami (vznik taveniny, kryštalizácia, modifikačné premeny) alebo chemickými reakciami [9].

2.2.7 Reakčná kinetika DTA analýzy

Tepelné efekty reakcie vzorky analyzovanej DTA sú indikované odklonom od základnej línie alebo píkcom. Pozícia píkca sa mení v závislosti od rýchlosti ohrevu. Pri teplote maximálneho píku je rýchlosť reakcie najvyššia.

Všeobecná rovnica tepelného toku sa dá uplatniť aj pri vyjadrení distribúcie teploty vo vzorke a to ako

$$2.35 \quad \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho C} \nabla^2 T = \frac{1}{\rho C} \cdot \frac{dq}{dt}$$

kde T je teplota, t čas, λ tepelná vodivosť, ρ hustota, C merná tepelná kapacita a $\frac{dq}{dt}$ je rýchlosť tvorby tepla spôsobená chemickými reakciami jednotkového objemu. Keďže referenčná vzorka nepodlieha nijakým tepelným efektom, pravá strana rovnice 2.35 sa rovná nule. Rýchlosť tvorby tepla je funkcia teploty v analyzovanej vzorke.

Časová závislosť rozdielu teplôt stredov referenčnej a analyzovanej vzorky, θ , je daná vzťahom

$$2.36 \quad \frac{d\theta}{dt} = f' \left(\frac{dq}{dt} \right) \frac{d^2 q}{dt^2}$$

V prípade, že θ je maximálna, $\frac{d\theta}{dt}$ je rovné nule, to isté platí v prípade, že derivácia rýchlosti absorpcie tepla $\frac{d^2 q}{dt^2}$ je rovná nule. Rovnica 2.36 je platná pre akýkoľvek tvar vzorky.

U reakcií typu $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$ s rastúcou teplotou rastie aj rýchlosť reakcie, dosahuje maximum a následne klesá až k nule po tom, čo zreagovala všetka počiatočná surovina. Reakcie tohto typu môžu prebiehať rôznym mechanizmom, alebo kombináciou viacerých mechanizmov. Predpokladáme, že rád reakcie zostáva v jej priebehu konštantný. Reakcia

dosahuje maximálnu rýchlosť pri teplote T_p , kedy pík DTA dosahuje maximum pri hodnote stupňa premeny y_{max} a platí pre ňu tzv. Kissingerova rovnica:

$$2.37 \quad \frac{E_A \cdot \Theta}{RT_p^2} = A \cdot \alpha (1-y)_p^{\alpha-1} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT_m}}$$

kde E_A je aktivačná energia, Θ je rýchlosť ohrevu, A predexponenciálny faktor, α rád reakcie, y stupeň premeny a R univerzálna plynová konštanta. Vzťah sa používa na stanovenie predexponenciálneho faktoru po zavedení tzv. konštanty Kissingerovej rovnice C pre ktorú platí:

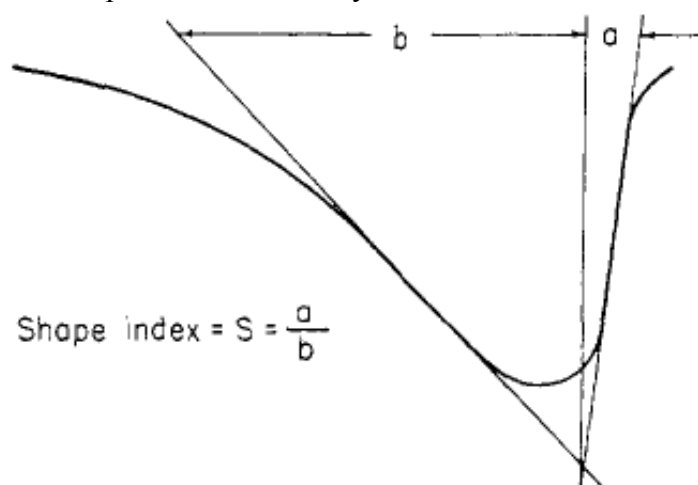
$$2.38 \quad C = \frac{A \cdot R}{E_A} \cdot \alpha \cdot (1-y)^{\alpha-1}$$

Množstvo produktu $\alpha(1-x)_p^{\alpha-1}$ sa hodnotou blíži k 1, a preto si môžeme dovoliť písať

$$2.39 \quad -\frac{E_A}{R} = \frac{d\left(\ln \frac{\Theta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

pričom rád reakcie tu nezohráva žiadnu úlohu. Táto rovnica nám teda umožňuje stanoviť aktivačnú energiu jednoduchých rozkladových reakcií pomocou DTA analýzy pri rôznych rýchlostiach ohrevu.

Rád reakcie má vplyv na tvar píku. S jeho klesajúcou hodnotou stúpa asymetria píku. Na vyjadrenie tejto asymetrie sa používa tzv. tvarový index S [23].



Obr. 2.14 – Stanovenie tvarového indexu (shape index)[23].

Na základe experimentálnych údajov bola zistená funkčná závislosť rádu reakcie na tvarovom indexe, ktorá slúži na jeho stanovenie:

$$2.40 \quad \alpha = 1,26 \cdot \sqrt{S}$$

Podľa tvaru píku sa dá stanoviť tzv. Avramiho exponent n ako:

$$n = \frac{2,5 \cdot T_p^2}{\Delta T \cdot \frac{E_A}{R}}, \quad (2.41)$$

kde ΔT je šírka píku v polovici jeho výšky [24].

Hodnota Avramiho koeficientu určuje mechanizmus reakcie podľa Tab. 2.5 – Hodnoty Avramiho koeficientu typické pre jednotlivé mechanizmy [25].

Tab. 2.5 – Hodnoty Avramiho koeficientu typické pre jednotlivé mechanizmy [25].

Mechanizmus	n
(I) Chemická reakcia	
Rastúca rýchlosť nukleácie	> 4
Konštantná rýchlosť nukleácie	4
Klesajúca rýchlosť nukleácie	3 – 4
Nulová rýchlosť nukleácie	3
Nukleácia na hrane zrna po nasýtení	2
Nukleácia na hranici zrn po nasýtení	1
(II) Difúzia	
Rastúca rýchlosť nukleácie	$> 2,5$
Konštantná rýchlosť nukleácie	2,5
Klesajúca rýchlosť nukleácie	1,5 – 2,5
Nulová rýchlosť nukleácie	1,5
Ihličky a doštičky určitých rozmerov	1
Rast ihličkovitých častíc	1
Rast doštičkovitých častíc	0,5

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

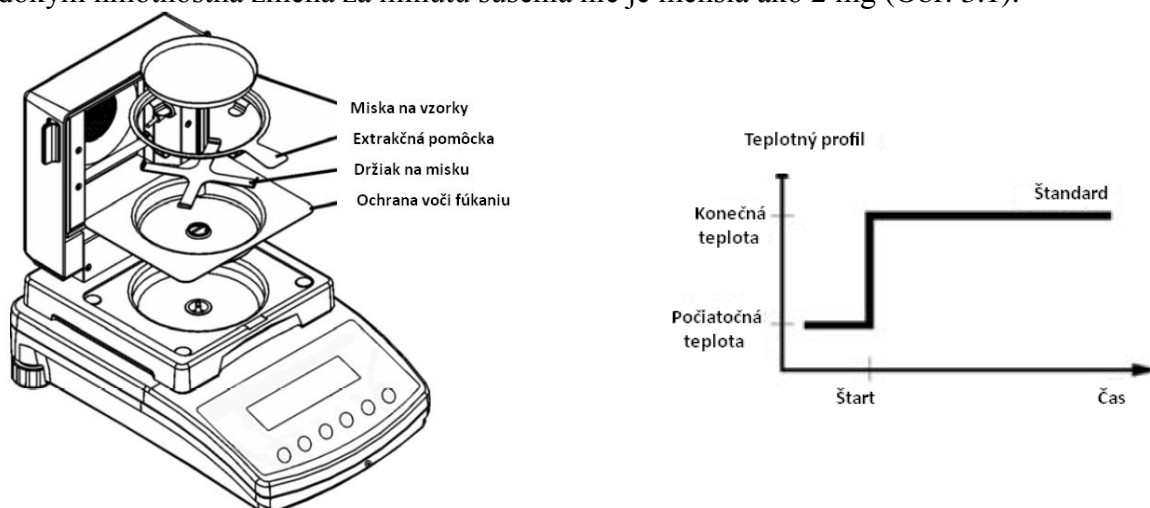
3.1 Počiatočné suroviny

Počiatočné suroviny boli kaolin Sedlec Ia a zrážaný CaCO_3 (Penta, p.a.). Na syntézu gehlenitu a anortitu bola vytvorená ich zmes, pričom navážky boli vypočítané a skorigované na vlhkosť tak, aby pomer oboch zložiek odpovedal syntéze gehlenitu t.j hmotnostný pomer CaO :kaolin bol 1:1,3.

3.2 Stanovenie vlhkosti

Vlhkosť je množstvo vody odstraniteľnej sušením pri teplote 105°C do konštantnej hmotnosti, pričom nedochádza k chemickým reakciám [2]. Zvyšok po sušení sa nazýva sušina.

Vlhkosť bola stanovovaná pomocou vlhkosťného analyzátora KERN MLS 50-3. Teplotný profil štandard t.j teplota je prudko zvýšená a následne udržiavaná na konštantnej hodnote dokým hmotnostná zmena za minútu sušenia nie je menšia ako 2 mg (Obr. 3.1).



Obr. 3.1 – Vlhkosťný analyzátor KERN MLS 50-3 s popisom priebehu teplotného profilu štandard [26].

3.3 Strata žíhaním

Stanovenie straty žíhaním, skrátené SŽ, sa prevádza na vzorke vysušenej do konštantnej hmotnosti pri teplote 105°C . Kelímok so vzorkou je žíhaný po dobu 2 hodín na konečnú teplotu $1\,000^\circ\text{C}$, ochladený a zvážený. Ďalšie žíhanie po dobu 1 hodiny a následné zváženie by malo potvrdiť, že vzorka bola vyžíhaná do konštantnej hmotnosti.

SŽ sa určí podľa vzťahu:

$$3.1 \quad s\check{z} = \frac{m_s - m_p}{m_s} \cdot 100 \%$$

kde m_p je hmotnosť vyžíhanej vzorky (g) a m_s je hmotnosť vysušenej vzorky (g) [2].

3.4 Infračervená spektrometria (IR spektrometria)

Princípom je absorbcia infračerveného žiarenia molekulami látok. Infračervené žiarenie pokrýva elektromagnetické spektrum v intervale 0,78 až 1 000 μm a jeho energia spôsobuje zmeny rotačných a vibračných stavov molekúl [27].

IR spektrá kaolinu Sedlec Ia a vápenca boli stanovené KBr technikou. Bolo navážených 400 g sušiny KBr a 4 g sušiny vzorky (pomer 1:100). Látky boli zhomogenizované a rozotreté v achátovej trecej miske. Na prípravu tablety bolo navážených 120 g zmesi. Tablety boli lisované 1 minútu pri tlaku 40 kN, následne bol tlak zvýšený na 80 kN a lisovanie prebiehalo 1 minútu. Bola meraná závislosť absorbancie na vlnóčte. Počet skenov 128, rozlíšenie 8 cm^{-1} . Vzorka bola prepláchnutá vzduchom, avšak korekcie na H_2O ani CO_2 neboli použité.

3.5 Skenovacia elektronová mikroskopia (SEM)

V rastrovacom elektrónovom mikroskope dopadá na vzorku tenký zväzok elektrónov. Sústava vychyľovacích cievok zabezpečí, že elektrónový zväzok postupne dopadne na všetky miesta rastrovaného povrchu vzorky. Vzorka je pozorovaná v usporiadaní na odraz, t.j. reflexné usporiadanie. Obraz je obvykle vytvorený elektrónami, ktoré sú odrazené, popr. emitované z povrchovej vrstvy vzorky po dopade zväzku elektrónov s vysokou energiou [28].

Na stanovenie morfológie vzoriek bol použitý elektrónový mikroskop JEOL JSM – 7600F (Field emission scanning microscope).

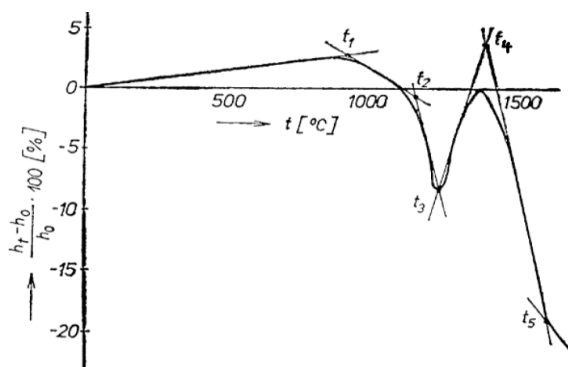
3.6 Žiarová mikroskopia (ŽM)

Žiarová mikroskopia je metóda založená na sledovaní tvarových a rozmerových zmien skúšobného telieska vystaveného zahrievaniu. Výsledkom žiarovej mikroskopie je žiarovo mikroskopická krivka (ŽMK), ktorá vyjadruje závislosť relatívnej zmeny výšky (Δh) na teplote (rovnica 3.2).

$$3.2 \quad \Delta h = \frac{h_t - h_0}{h_0} \cdot 100 \%$$

kde h_0 je počiatočná výška pri laboratórnej teplote, h_t výška meraná pri vyššej teplote.

ŽMK sa vyznačuje určitými charakteristickými teplotnými bodmi a teplotnými oblasťami pre každý skúšaný materiál. Charakteristické body sa stanovujú z priesečníku priamok preloženými jednotlivými oblasťami krivky ŽMK (Obr. 3.2).



Obr. 3.2 – Žiarovo mikroskopická krivka [29].

Vyznačené teploty sú podľa normy ČSN 72 10 84 definované takto:

- t_1 – počiatok zmršťovania (teliesko javí prvé zmenšenie veľkosti)
- t_2 – počiatok spekania (materiál sa speká pri zachovaní pôvodného geometrického tvaru)
- t_3 – koniec spekania
- t_4 – počiatok tavenia (nastáva znižovanie výšky alebo zmenšovanie plochy priemetu)
- t_5 – roztekanie (teliesko sa rozteká) [29].

Z počiatočných surovín boli vytvorené testovacie telieska v tvare válca s výškou a priemerom 3 mm. Na lisovanie bol použitý ručný lis s pružinou, ktorého lisovací tlak je nastavený na 1 MPa. Suroviny boli ovlhčené etanolom, čím sa prášok stal kompaktnejší a lisovanie jednoduchšie. Vylisovaná tableta bola na korundovom termočlánku vložená do pece mikroskopu. Rýchlosť ohrevu bola nastavená na 10 °C/min.

3.7 Termická analýza

Diferenciálna termická analýza, skratene DTA, je metóda, ktorá meria rozdiely teplôt medzi skúmanou a štandardnou vzorkou, ktoré sa vyhrievajú súčasne za konštantnej rýchlosti vzostupu teploty. Teplota štandardnej vzorky sa mení lineárne a odpovedá teplote pece. Výsledkom je krivka $\Delta T = f(T)$. Maximá odpovedajú exotermickým a minimá endotermickým reakciám. Plocha píku odpovedá reakčnému teplu [30]. Rýchlosť ohrevu má výrazný vplyv na teplotu maxima a plochu píku a menší vplyv na teplotu extrapolovaného začiatku. Najbežnejšie používané rýchlosti ohrevu sú od 5 do 20 °C [31].

Gravimetrická termická analýza, skratene TGA, sleduje úbytok hmotnosti vzorky počas vyhrievania.

Simultánna termogravimetrická, diferenčná termická a efluenčná plynová analýza, skratene TG-DTA-EGA, je kombináciou DTA a TGA s detekciou uvoľnených plynov. Plyny sú detekované FT-IR spektrometriou.

20 mg vzorky kaolinitu a vápenca bolo podrobených TG-DTA-EGA v oxidačnej atmosfére. Rýchlosť ohrevu bola nastavená na 10 °C/min na maximálnu teplotu 1 450 °C. Pri stanovovaní kinetických parametrov syntézy gehlenitu a anortitu sa rýchlosť ohrevu líšila.

HT-XRD je kombinácia termickej a difrakčnej rentgenovej analýzy. Táto metóda bola použitá na analýzu vzorky do teploty 1 000 °C na platinovom pliešku.

3.8 Difrakčná rentgenová analýza (XRD)

Pri dopade monochromatického rentgenového žiarenia na jemne rozprášenú kryštalickú vzorku v kapiláre dôjde k difrakcii iba na rovinách, ktoré spĺňajú tzv. Braggovu podmienku:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta$$

kde n je rád maxima, λ vlnová dĺžka rentgenového žiarenia, d vzdialenosť dvoch susedných rovin v kryštále, θ uhol difrakcie rtg žiarenia [32].

Rentgenovou difrakčnou analýzou je možné analyzovať iba krystalické látky, kedy vďaka pravidelnému usporiadaniu atómov v kryštalickej fáze dochádza po rozptyle a následnej interferencii rentgenového žiarenia k vzniku difrakčných maxim, ktorých poloha, intenzita a tvar závisia na druhu atómov a dokonalosti ich usporiadania v 3D priestore.

Na analýzu bol použitý rentgenový difraktometer Empyrean od firmy Panalytical.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Charakterizácia počiatkových surovín

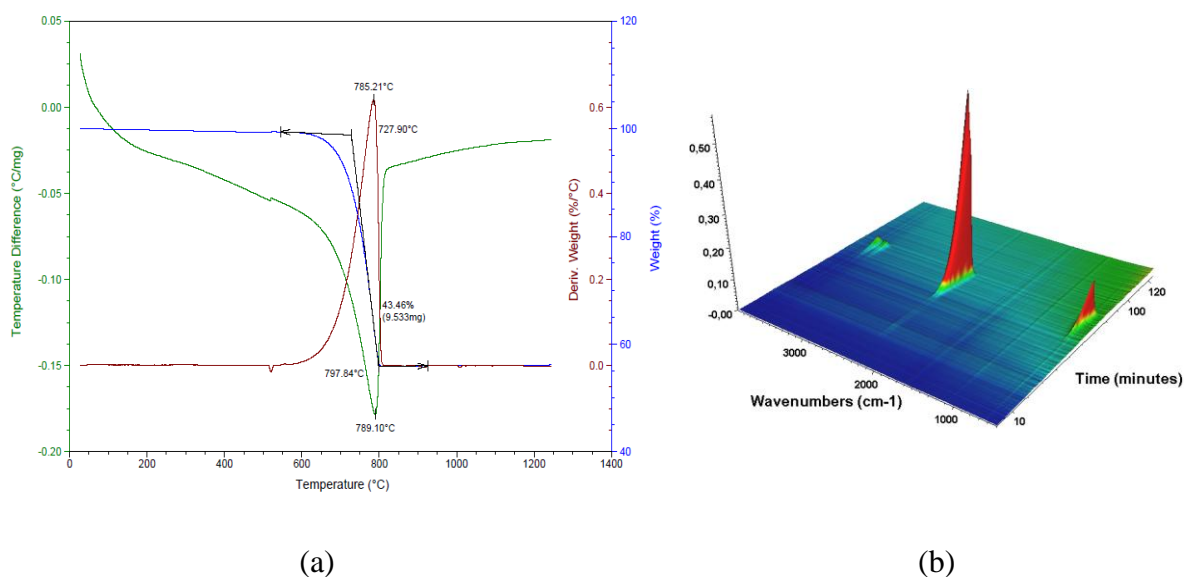
V tomto oddieli sú chrakterizované látky používané pre syntézu gehlenitu a anortitu. Prehľad základných vlastností je v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 – Prehľad základných vlastností počiatkových surovín.

	vlhkosť [%]	strata žíhaním [%]	medián priemeru častice d_{50} [μm]
kaolin	1,30	14,11	4,05
CaCO_3	0,25	43,47	2,92

4.1.1 Termická analýza

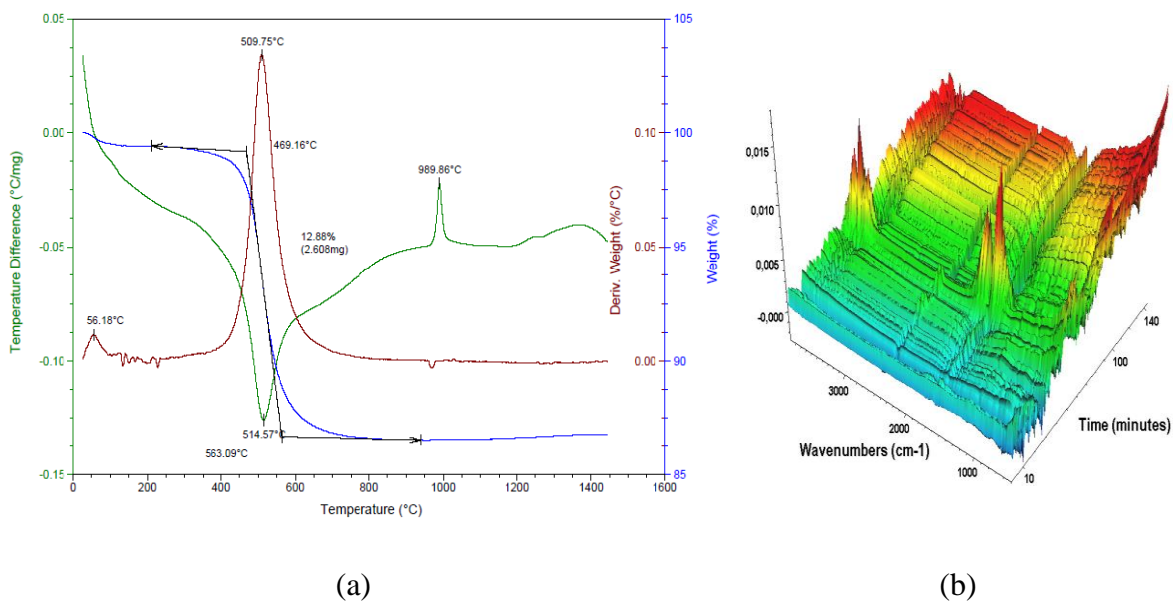
Obr. 4.1 (a) zobrazuje termickú analýzu vzorky vápenca. Jeho rozklad je endotermická reakcia, čo potvrdzuje minimum pri teplote 789,1 °C. V rozmedzí teplôt 727,9 – 797,8 °C je viditeľný úbytok hmotnosti s maximom pri teplote 785,2 °C. Celkový úbytok činil 9,5 mg, čo predstavuje 43,5 %. Rozkladom vápenca vzniká plynny CO_2 , ktorý bol detekovaný EGA analýzou (Obr. 4.1 (b)).



Obr. 4.1– TG-DTA (a) a EGA (b) analýza vápenca.

Obr. 4.2 (a) popisuje termickú analýzu kaolinu Sedlec Ia. Endotermický efekt s teplotou minima 514,6 °C je dehydroxylácia kaolinitu a vznik metakaolinitu. Popisuje ju rovnica 2.1. Reakcia je spojená s úbytkom hmotnosti, ku ktorému dochádza v intervale teplôt 469,2 °C až 563,1 °C. Maximum úbytku hmotnosti nastalo pri teplote 509,8 °C a úbytok činil 2,6 mg, čo predstavuje 12,9 % (čo odpovedá 92 % kaolinitu v použitom kaoline). Exotermický efekt pri teplote 989,9 °C odpovedá premenám metakaolinitu na defektný Al-Si spinel. Vznikajú medzifázy kubický a ortorombický mullit (slabo kryštalický), amorfna hlinitokremičitanová fáza a amorfny SiO_2 ako je to popísané v kapitole 2.1.1. Malé exotermické efekty pri teplotách približne 1 250 °C a 1 350 °C sú spojené so vznikom mullitu a cristobalitu.

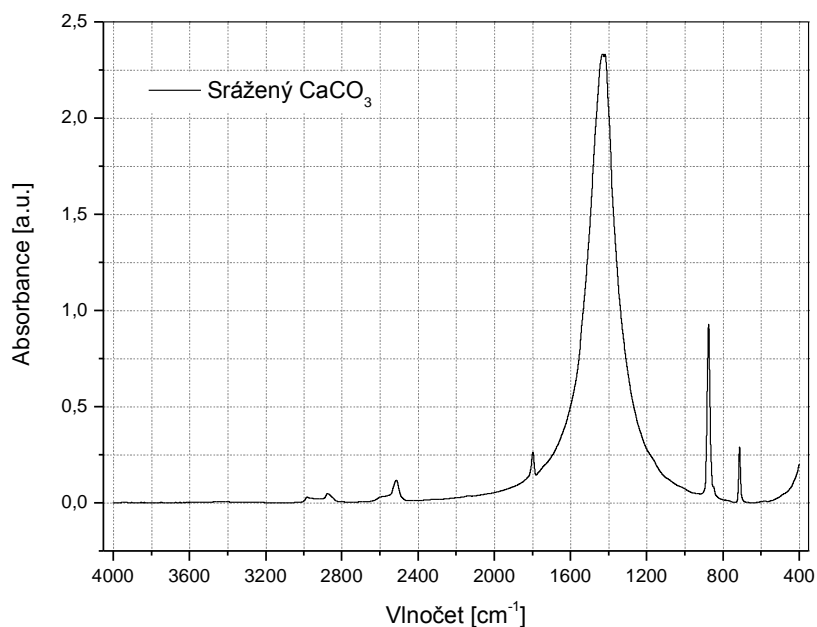
EGA analýza je zobrazená na Obr. 4.2 (b).



Obr. 4.2 – TG-DTA (a) a EGA (b) analýza kaolinu Sedlec Ia.

4.1.2 Infračervená spektrometria

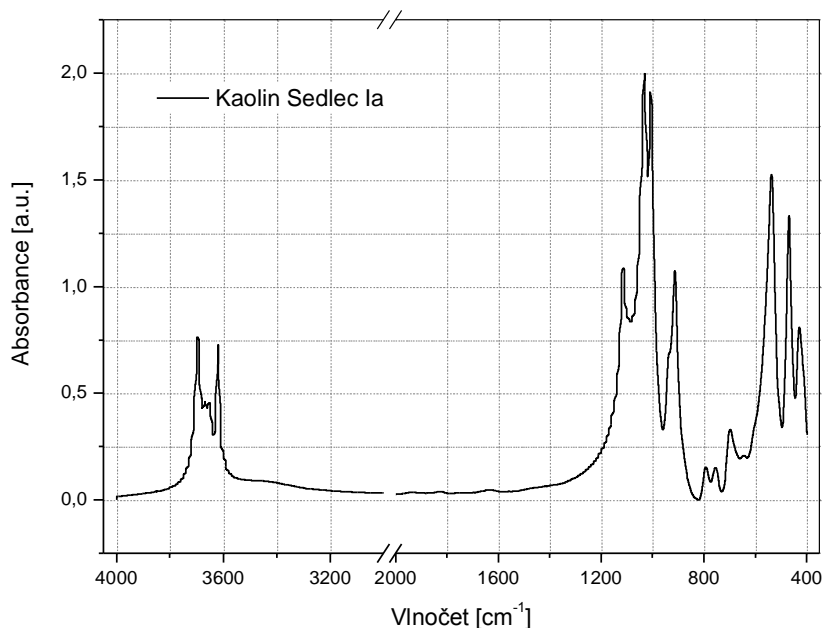
Na obrázku Obr. 4.3 je zobrazené IR spektrum použitého vápenca.



Obr. 4.3 – IR spektrum vápenca.

Pík pri vlnočte 713 cm^{-1} patrí dvojnásobne degenerovanému aniónu CO_3^{2-} s vibračným módom $\nu_4(\text{E}')$. Susedný pík s vlnočtom 875 cm^{-1} prislúcha nedegenerovanej mimorovinnej vibrácii aniónu CO_3^{2-} s vibračným módom $\nu_2(\text{A}_2'')$. Poloha píku v rozmedzí vlnočtov $1434 - 1420\text{ cm}^{-1}$ prislúcha dvojnásobne degenerovanému aniónu CO_3^{2-} s vibračným módom $\nu_3(\text{E}')$. Kombinačný pás $\nu_1 + \nu_4$ sa objavuje pri vlnočte 1798 cm^{-1} [33, 34].

Na Obr. 4.4 je možné vidieť IR spektrum kaolinu.



Obr. 4.4 – IR spektrum kaolinu Sedlec Ia.

Hydroxylovým skupinám na vonkajšej strane dioktaédrickej siete kaolinitu prislúchajú v spektre vibračné módy ν_1 , ν_2 a ν_3 s maximom absorpcie pri 3 696, 3 670 a 3 655 cm^{-1} . Pokiaľ sú obsadené iba dve z troch oktaedrických pozícií v gibbsitovej vrstve, je znížená oktaedrická symetria AlO_6^{9-} . To má za následok objavenie sa pásu ν_3 vedľa symetrického (ν_1) a asymetrického (ν_2) stretchingu AlO-H väzby.

Vnútorým hydroxylovým skupinám v spektre kaolinitu prináleží pás ν_5 na vlnócte 3 620 cm^{-1} .

Rovinej deformačnej vibrácii vonkajších (ouOH) a vnútorných (inOH) hydroxylových skupín náleží v spektre dublet s ν_{max} pri 934 (δ_1) a 913 cm^{-1} (δ_2). Pre štruktúru kaolinitu sú taktiež typické translačné módy vibrácií hydroxylových skupín na vlnóctoch 792 a 754 cm^{-1} .

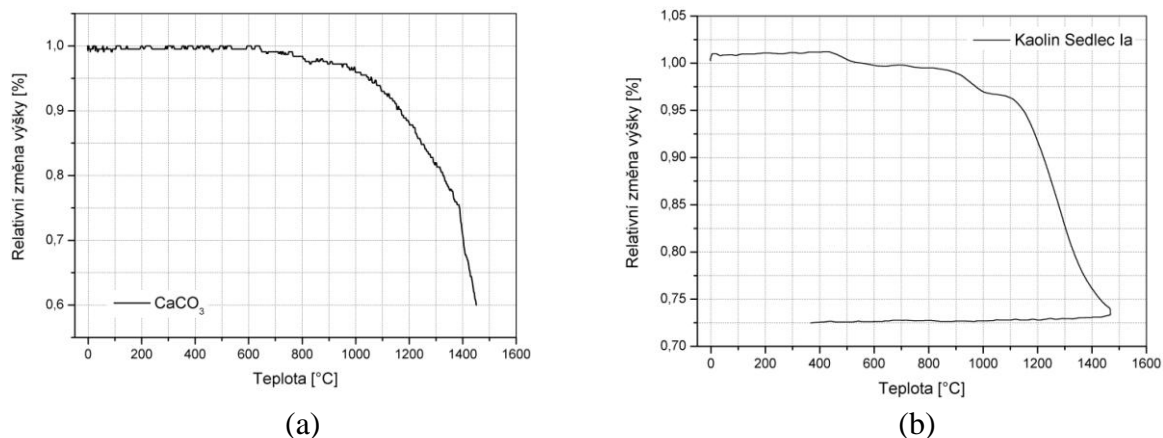
Valenčné módy vibrácií tetraédrickej vrstvy sa nachádzajú nad oblasťou vymedzenou vlnóctami 1 200 až 1 000 cm^{-1} .

Maximum pásu valenčnej vibrácie Si-O_{ap} väzby apikálneho kyslíku se v spektre kaolinu nachádza na vlnócte 1 112 cm^{-1} . Asymetrickým a symetrickým valenčným vibráciám Si-O-Si mostíkov sú priradené pásy s maximom absorpcie pri vlnócte 1 032 a 1 008 cm^{-1} .

Na vlnóctoch 698, 470 a 431 cm^{-1} se v uvedenom poradí nachádzajú perpendikulárne a deformačné módy Si-O väzby. Deformácií Si-O-Al mostíku prináleží pás, ktorý v spektre dosahuje maximum vlnóctu absorpcie pri 537 cm^{-1} [33, 34].

4.1.3 Žiarová mikroskopia

Na Obr. 4.5 je možné vidieť žiarovomikroskopické krivky (ŽMK) vápenca (a) a kaolinu Sedlec Ia (b).



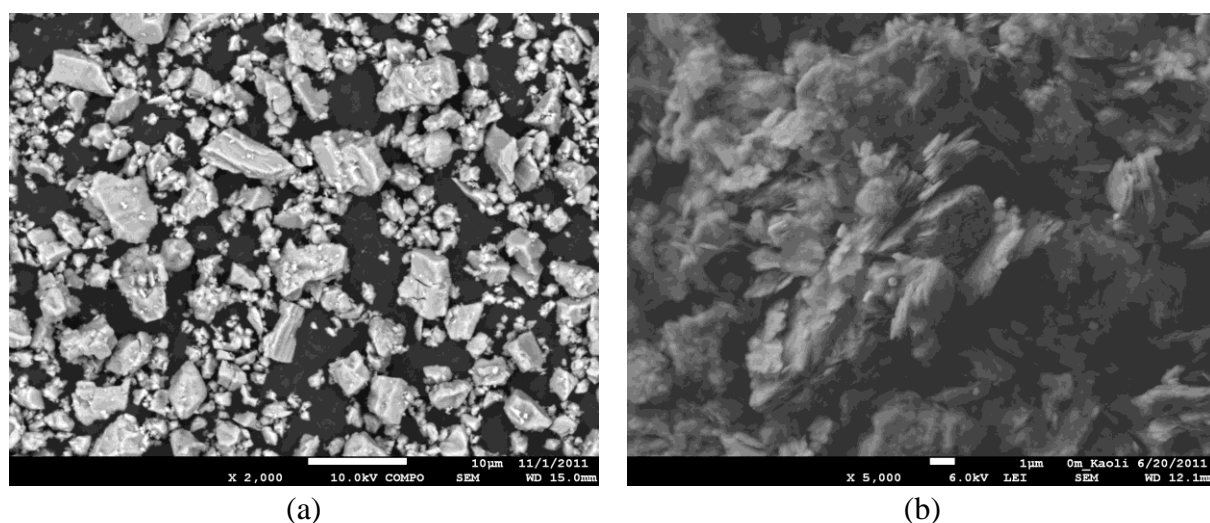
Obr. 4.5 – ŽMK vápenca (a) a kaolinu Sedlec Ia (b).

Rozklad vápenca na oxid uhličitý a voľné vápno a následné zvyšovanie teploty až na 1450 °C je sprevádzané kontrakciou výšky zhruba o 40%.

Relatívna zmena výšky kaolinu počas tepelného pôsobenia činila približne 30 %. Mierny nárast výšky na začiatku je spôsobený dehydroxyláciou kaolinitu na metakaolinit. Následný pokles na 92 % pôvodnej výšky odpovedá premene metakaolinitu na defektný Al-Si spinel a prudký pokles výšky z 92 % na 72 % je spôsobený vznikom mullitu a cristobalitu.

4.1.4 SEM

Elektronovým mikroskopom získané snímky surovín, ktoré boli v tejto práci použité k príprave gehlenitu a anortitu, sú na Obr. 4.6.



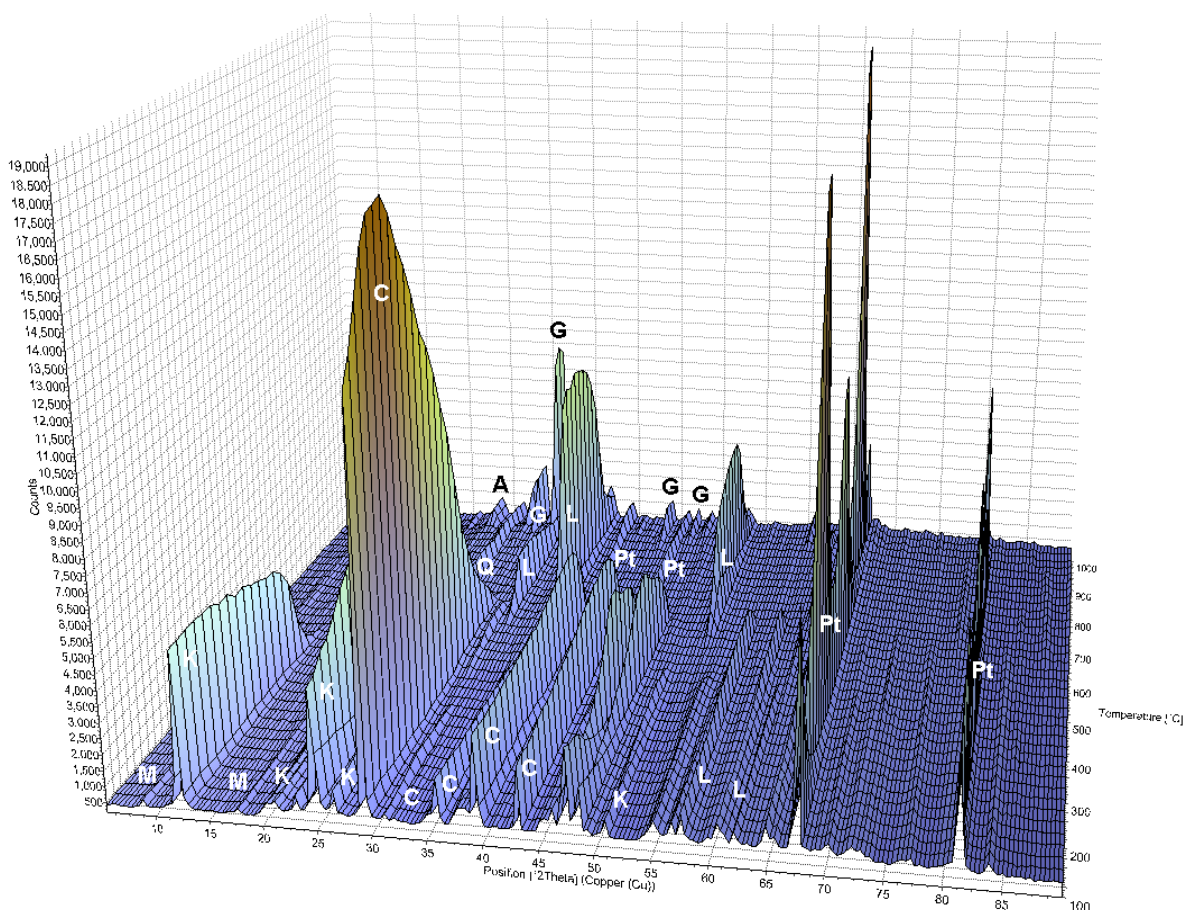
Obr. 4.6 – Mikroštruktúra vzorky vápenca (a) a kaolinu (b).

Použitú vzorku zrážaného CaCO_3 (Obr. 4.6 (a)) tvoria nepravidelné zrná s veľkosťou pod 5 µm na ktorých sú patrné ostré lomové plochy.

SEM analýza vzorky kaolinu (Obr. 4.6 (b)) ukazuje, že surovina pozostáva z rôzne veľkých agregátov tvorených hexagonálnymi doštičkami kaolinitu. Usporiadanie týchto štruktúr odpovedá stredne usporiadanému kaolinitu.

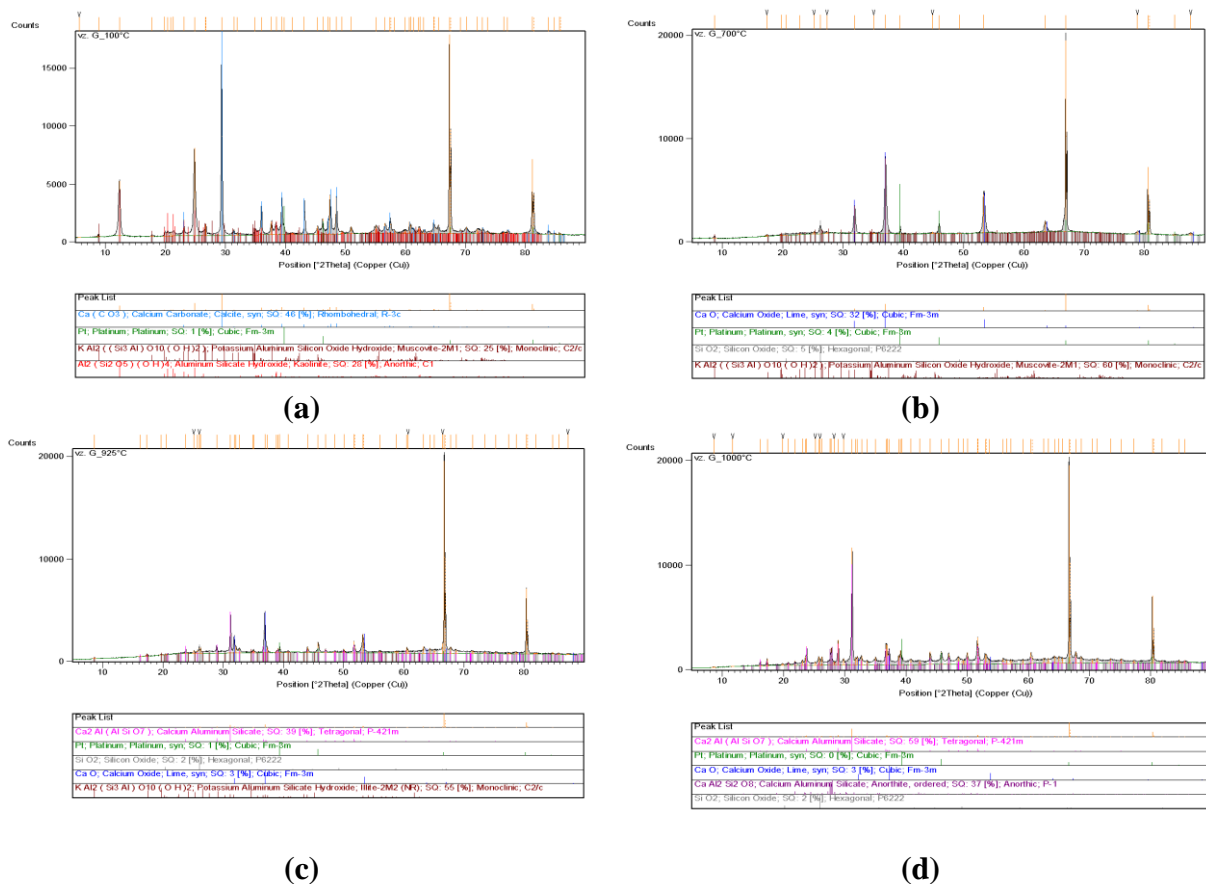
4.2 Syntéza gehlenitu a anortitu

Rozklady počiatočných surovín a interval teploty, na ktorom prebieha syntéza gehlenitu a anortitu bol študovaný vykototeplotnou rentgenovou difrakciou (Obr. 4.7). Pôvodná vzorka pozostávala z kaolinu s malými prímiesami muskovitu a kremeňa a z CaCO_3 vo forme kalcitu.



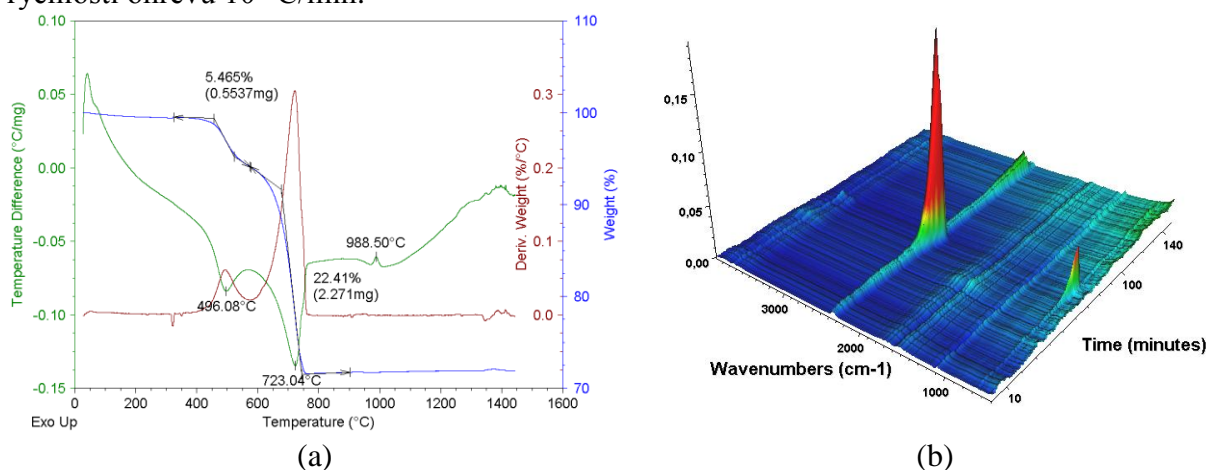
Obr. 4.7 – HT-XRD syntézy gehlenitu a anortitu: anortit (A), vápenec (C), gehlenit (G), kaolin (K), oxid vápenatý (L), muskovit (M), oxid kremičitý (Q), platina (Pt).

S rastúcou teplotou dochádza k dehydroxylácii kaolinitu na metakaolinit a kalcinácii kalcitu na CaO . Pribeh týchto dejov je možné sledovať s klesajúcou intenzitou difrakcie týchto látok. Z Obr. 4.7 je zrejmé, že difrakcia kaolinitu vymizne do teploty $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a rozklad kalcitu je ukončený pri teplote $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 4.8 (b)). Taktiež je patrná premena β -modifikácie kremeňa na jeho α -modifikáciu. Do teploty $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sú viditeľné difrakcie dehydroxylovanej sludy. Okolo teploty $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochádza k vzniku gehlenitu, čo je sprevádzané úbytkom CaO . Nad teplotou $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ materiál už obsahuje anortit, avšak stále je možné pozorovať zvyšky CaO v zmesi.



Obr. 4.8 – HT-XRD difraktogram suroviny pre prípravu gehlenitu a anortitu pri teplotách 100 °C (a), 700 °C (b), 925 (c) a 1000 °C(d).

Na Obr. 4.9 je zobrazená termická analýza surovinovej zmesi kaolinu a vápenca pri rýchlosti ohrevu 10 °C/min.

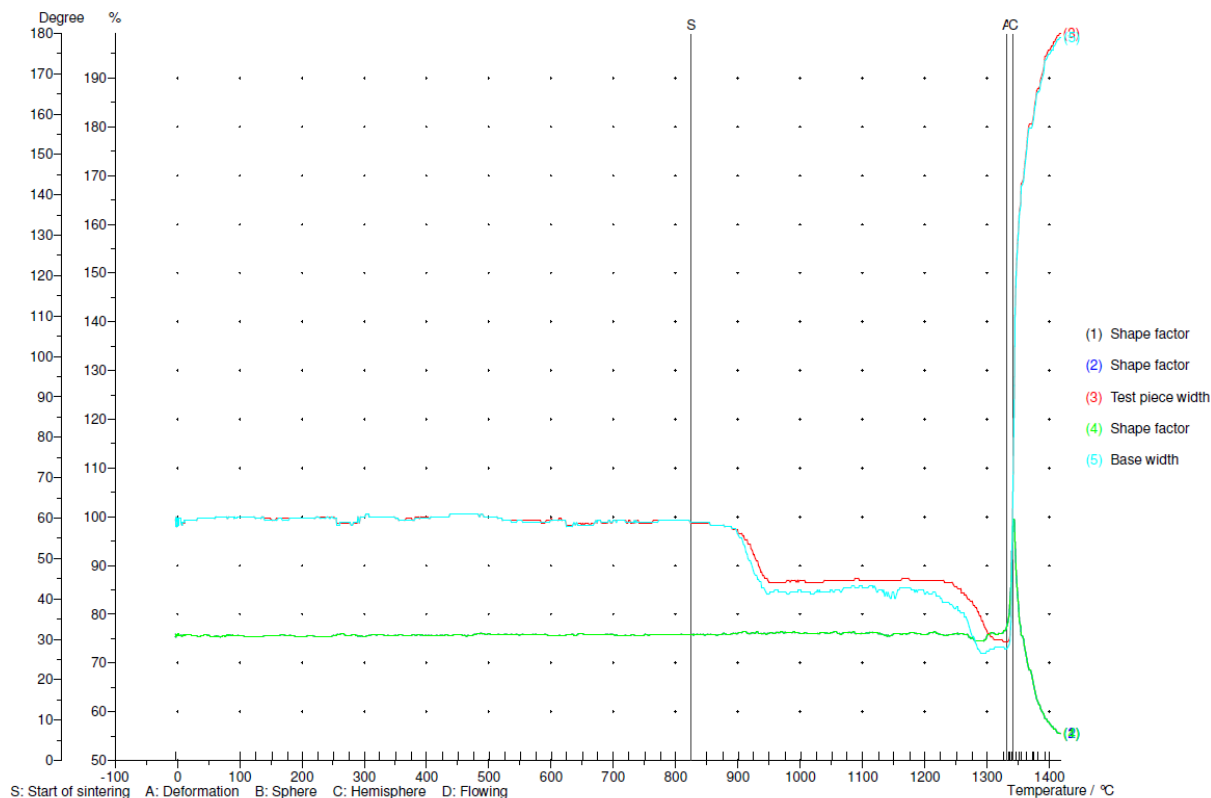


Obr. 4.9 – TG-DTA (a) a EGA (b) počiatočnej suroviny.

V rozmedzí teplôt 400 – 600 °C dochádza k dehydroxylácii kaolinitu na metakaolinit s maximom endotermického píku pri teplote 496,1 °C. Druhý endotermický pík s teplotou maxima 723,0 °C odpovedá rozkladu kalcitu. Exotermický pík s maximom pri teplote 988,5 °C prislúcha defektnému Al-Si spinelu. Vznik gehlenitu, ktorý uvedenému procesu predchádza, silno znižuje intenzitu exotermického píku Al-Si spinelovej fázy v porovnaní

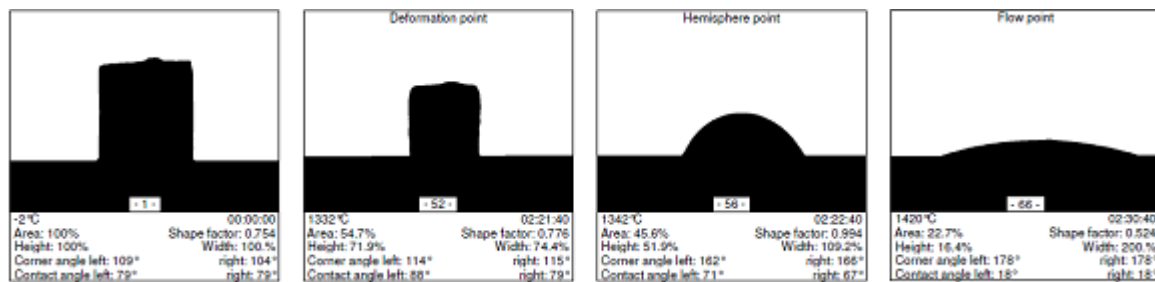
so vzorkou kaolinu na Obr. 4.2 (a). Nepatrný pík pri teplote okolo 1250 °C prináleží vzniku anortitu (čo je lepšie vidieť na Obr. 4.13 resp Obr 4.16). S ďalším zvyšovaním teploty dochádza k tvorbe cristobalitu a mullitu. Úbytok hmotnosti pri dehydroxylácii činil 5,5 % a pri rozklade vápenca 22,4 %. EGA zobrazuje analýzu počiatočnej suroviny s viditeľnými píkmi oxidu uhličitého a vody (Obr. 4.9 (b)).

Výsledky žiarovej mikroskopie suroviny použitej pre syntézu gehlenitu a anortitu sú na Obr. 4.10.



Obr. 4.10 – Žiarovomikroskopická krivka (ŽMK).

Dehydroxylácia kaolinitu na metakaolinit je spojená s úbytkom výšky testovacieho telieska o 2 – 3 %. V oblasti teplôt 900 – 950 °C dochádza k rozkladu kalcitu a syntéze gehlenitu. Keďže zmena výšky rozkladu vápenca je v podstate zanedbateľná (Obr. 4.5 (a)), efekt úbytku výšky zodpovedá hlavne syntéze gehlenitu. Úbytok činil 15 %. Od teploty 1 250 °C dochádza k tvorbe anortitu a následnému spekaniu.



Obr. 4.11 – Zmena rozmeru vzorky v priebehu žiarovej mikroskopie.

4.3 Kinetika

4.3.1 Gehlenit

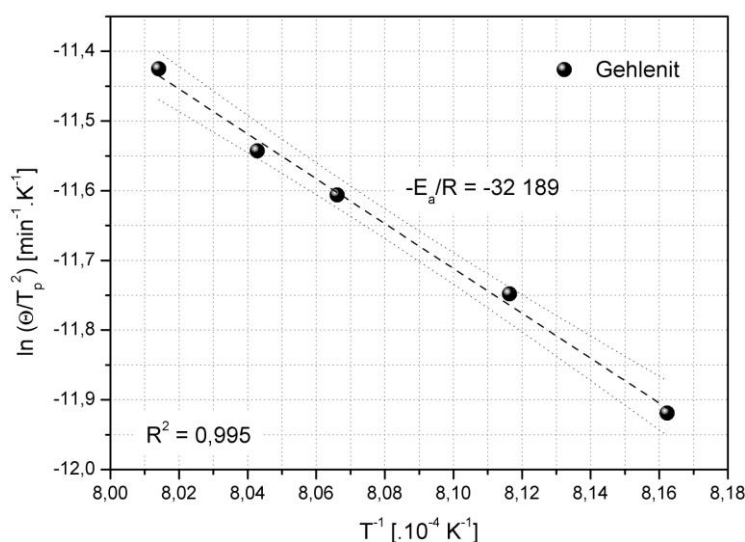
Kinetika vzniku gehlenitu bola vyhodnotená s použitím Kissingerovej rovnice (rovnica 2.37). Obr. 4.12 zobrazuje Kissingerov graf závislosti $\ln \frac{\Theta}{T_p^2}$ na $\frac{1}{T}$. Rýchlosť ohrevu (Θ) bola vyhodnocovaná v intervale $10 - 17 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pretože vtedy bol pík gehlenitu najostrejší.

Zo smernice priamky bola stanovená aktivačná energia (E_A) podľa rovnice 2.39. Z úseku závislosti ($\ln C$) bol kombináciou vzťahov 2.37 a 2.38 stanovený predexponenciálny faktor (A), pričom stupeň premeny $x = 0,5$. Na základe hodnoty Avramiho koeficientu (n) podľa rovnice 2.41 a jeho vyhodnotení na základe Tab. 2.5 bol mechanizmus vzniku gehlenitu stanovený ako rastúca rýchlosť nukleácie.

Všetky namerané dáta a vyhodnotenie kinetických parametrov sledovaného procesu sú uvedené v Tab. 4.2.

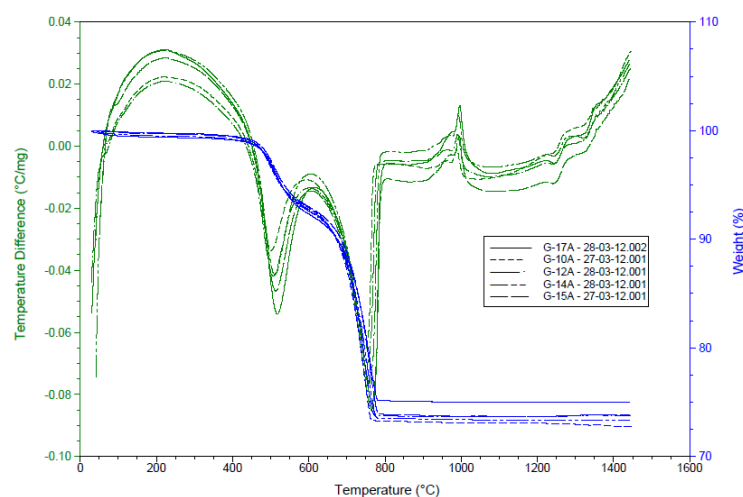
Tab. 4.2 – Kinetika syntézy gehlenitu.

Θ	T^1	$\ln [\Theta/T_p^2]$	E_A	$\ln C$
$[^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}]$	$[\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}]$	$[\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	$[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	
10	8,162	-11,919	267,61	14,36
12	8,116	-11,748		
14	8,066	-11,606	A	n
15	8,043	-11,543	$[\text{min}^{-1}]$	
17	8,014	-11,425	$1,74 \cdot 10^{11}$	5,0



Obr. 4.12 – Kissingerov graf pre syntézu gehlenitu.

Na Obr. 4.13 sú zobrazené krivky termickej analýzy počiatočnej suroviny pri rôznych rýchlostiach ohrevu.



Obr. 4.13 – Termická analýza vzorky pri rôznych rýchlostiach ohrevu.

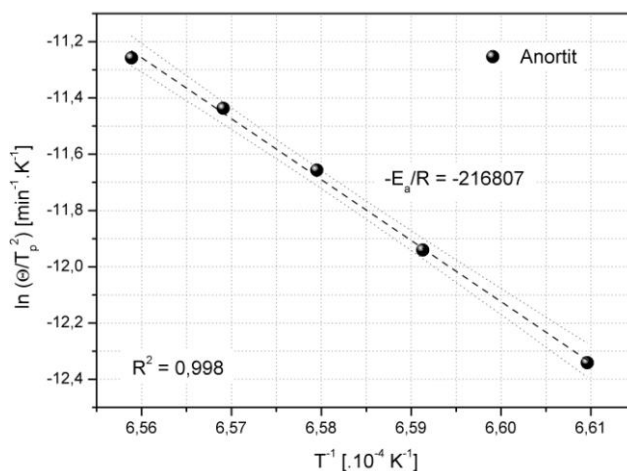
4.3.2 Anortit a Al-Si spinel

Analogicky ako kinetika gehlenitu bola vyhodnocovaná aj kinetika anortitu na základe Kissingerového grafu na Obr. 4.14. Interval rýchlosti ohrevu (Θ) bol v rozmedzí 10 - 30 °C·min⁻¹. Mechanizmus vzniku anortitu bol podľa Tab. 2.5 určený ako rast doštičkovitých častíc.

Namerané dáta a vyhodnotenie kinetických parametrov syntézy anortitu sú uvedené v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 – Kinetika syntézy anortitu.

Θ	T^1	$\ln [\Theta T_p^2]$	E_A	$\ln C$
[°C·min ⁻¹]	[·10 ⁻⁴ K ⁻¹]	[min ⁻¹ ·K ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	
10	6,610	-12,341	2 217,94	131,03
15	6,591	-11,941		
20	6,580	-11,657	A	n
25	6,569	-11,437	[min⁻¹]	
30	6,559	-11,258	$5,25 \cdot 10^{62}$	0,6

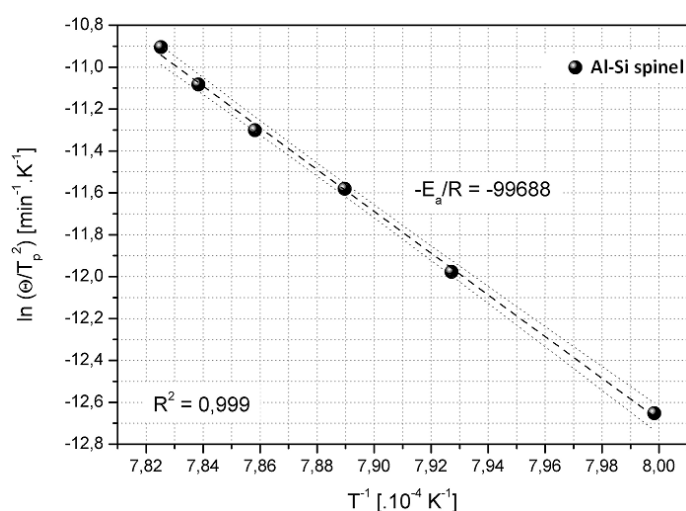


Obr. 4.14 – Kissingerov graf pre syntézu anortitu.

Mechanizmus vzniku Al-Si spinelu bol rovnakým postupom ako v prípade gehlenitu a anortitu stanovený na nulovú alebo klesajúcu rýchlosť nukleácie. Kissingerov graf pre syntézu Al-Si spinelu je na Obr. 4.15. Namerané dáta a výsledky výpočtov kinetických parametrov sú zhrnuté v Tab. 4.4.

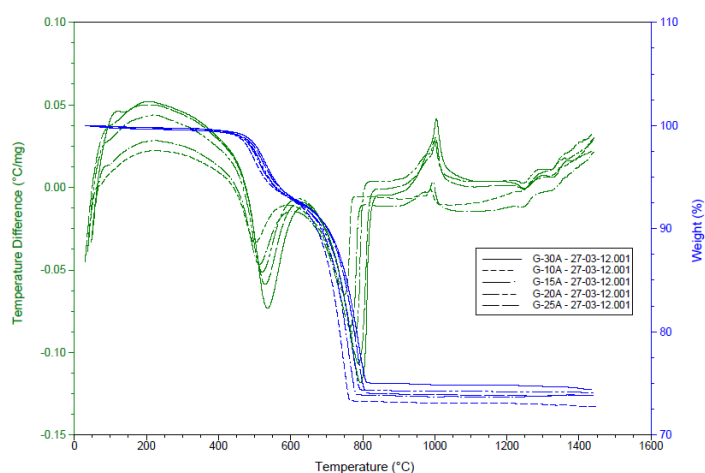
Tab. 4.4 – Kinetika vzniku Al-Si spinelu.

Θ	T^{-1}	$\ln [\Theta/T_2^2]$	E_A	$\ln C$
$[\text{°C} \cdot \text{min}^{-1}]$	$[\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}]$	$[\text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	
10	7,998	-12,653	828,66	67,05
15	7,927	-11,998		
20	7,890	-11,581	A	N
25	7,858	-11,084	$[\text{min}^{-1}]$	
30	7,825	-10,905	$1,72 \cdot 10^{34}$	3,0



Obr. 4.15 – Kissingerov graf pre syntézu Al-Si spinelu.

Na Obr. 4.16 je možné vidieť termogravimetrické krivky vzorky počiatočných surovín s píkmí Al-Si spinelu a anortitu pri rôznych rýchlostiach ohrevu.



Obr. 4.16 – Termická analýza vzorky s rôznymi rýchlosťami ohrevu.

5 ZÁVER

Cieľom bakalárskej práce bola syntéza a stanovenie kinetiky vzniku gehlenitu a anortitu v keramickej zmesi.

Gehlenit vzniká reakciou metakaolinitu s oxidom vápenatým pri teplote nad 900 °C. Následne sa premieňa na anortit pri teplotách okolo 1 250 °C v závislosti na rýchlosti ohrevu.

V súlade so zistením Traorého a Rossa [20, 21], ktoré je uvedené v kapitole 2.1.6, nebol v tepelne upravovanej zmesi kaolinu a vápenca detekovaný mullit.

Na vyhodnotenie kinetiky syntézy gehlenitu a anortitu bola použitá Kissingerová rovnica (rovnica 2.37), ktorá patrí k izokonverzným metódam, nezávislým na formálnom mechanizme.

Mechanizmus vzniku gehlenitu bol vyhodnocovaný na intervale rýchlosti ohrevu od 10 – 17 °C·min⁻¹ a bol stanovený ako rastúca rýchlosť nukleácie s Avramiho koeficientom $n = 5,0$. Jeho aktivačná energia je 267,6 kJ·kg⁻¹ a predexponenciálny faktor $1,74 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$.

Mechanizmus vzniku anortitu bol podľa hodnoty Avramiho koeficientu $n = 0,6$ označený za rast doštičkovitých častíc s aktivačnou energiou 2 217,9 kJ·kg⁻¹ a predexponenciálnym faktorom $5,25 \cdot 10^{62} \text{ min}^{-1}$.

Al-Si defektný spinel, ktorý vzniká vedľa gehlenitu pri teplote okolo 980 °C má nulovú alebo klesajúcu rýchlosť nukleácie s hodnotou aktivačnej energie 828,7 kJ·kg⁻¹ a predexponenciálnym faktorom $1,72 \cdot 10^{34} \text{ min}^{-1}$.

Práca taktiež zahŕňa analýzu počiatočných surovín kaolinu Sedlec Ia a zrážaného CaCO₃ (Penta, p.a.), ktoré boli použité na syntézu gehlenitu a anortitu. Bola stanovovaná ich vlhkosť, strata žíhaním a medián priemeru častíc. Následne boli podrobené termickej analýze, infračervenej spektrometrii, žiarovej mikroskopii a morfológia vzorky bola preskúmaná skenovacou elektrónovou mikroskopiou. Keďže ide o dobre definované suroviny, analýzami boli potvrdené teoretické údaje ohľadom štruktúry, morfológie a správania sa za zvýšených teplôt.

Syntéza gehlenitu a anortitu znižuje obsah voľného vápna v keramickej črepe, ktoré vzniká rozkladom uhličitanov v keramickej surovine. Obmedzuje sa tak negatívny vplyv vápna na objemové zmeny črepu v dôsledku hydratácie. Štúdium mechanizmu a kinetiky syntézy gehlenitu a anortitu môže prispieť k zlepšeniu vlastností keramického črepu.

6 LITERATÚRA

- [1] HLAVÁČ, Jan. *Chemická technologie silikátů II: Keramika*. prvé vydanie. Praha: SNTL, 1966, 150 s.
- [2] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. druhé opravené vydanie. Praha: Vega s.r.o., 2002, 287 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [3] HLAVÁČ, Jan.: *Základy technologie silikátů*. druhé upravené vydání. Praha: STNL, 1988
- [4] HANYKÝŘ, Vladimír; HAVRDA, Jirí. *Speciální technologie keramiky I. 2.*, prepracované vydání. 1991. 173 s. ISBN 80-7080-135-2
- [5] MALDEN, P.J. a R.E. MEADS. Substitution by iron in kaolinite. *Nature*. 1967, roč. 215, č. 5103, s. 844-846.
- [6] JEFFERSON, D.A, M.J. TRICKER a A.P. WINTERBOTTOM. Electron microscopy and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals. *Clays and Clay Minerals*. 1975, roč. 23, č. 5, 355–360.
- [7] FYSH, S.A. a P.E. CLARK. Aluminous Goethite, a Mössbauer study. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1982, roč. 8, č. 4, s. 180-187.
- [8] FROST, R.L. a J.T. KLOPROGGE. Towards a single crystal Raman spectrum of kaolinite at 77 K. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001, roč. 57, č. 1, 163–175.
- [9] ŠATAVA, Vladimír. *Fyzikální chemie silikátů II.* 1987. 207 s.
- [10] SHOVAL, Shlomo, Micheline BOUDEULLE a Gerard PANCZER. Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting. *Optical Materials*. 2011, roč. 34, č. 2, s. 404-409.
- [11] GUALTIERI, A. a M. BELLOTTO. The structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Physics and Chemistry of Minerals*,. 1998, roč. 25, č. 6, s. 442-452.
- [12] MARTIŠIUS, Tomas a Raimondas GIRAITIS, . Diffusion of copper ions into kaolinite layers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006, roč. 26, č. 9, s. 1653-1661.
- [13] MAZEL, F. , M. GONON a G. FANTOZZI. Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, roč. 22, č. 4, s. 453-461.
- [14] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOTOS. *Učebnice mineralogie pro bakalářské studium na PrF Masarykovy univerzity* [online]. 2006 [cit. 2011-11-15]. Učebnice mineralogie. Dostupné z [www: <http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm>](http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm).
- [15] HEBERLING, Frank; Thomas TRAINOR a Johannes LÜTZENKIRCHEN, . Structure and reactivity of the calcite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, roč. 354, č. 2, s. 843-857.
- [16] EYUBOGLU, Yener ; Yildirim DILEK a Erdin BOZKURT, Structure and geochemistry of an Alaskan-type ultramafic–mafic complex in the Eastern Pontides, NE Turkey. *Gondwana Research*. 2010, roč. 18, č. 1, s. 230-252.
- [17] BURSHTAIN, Z., Y. SHIMONY a S. MORGANAU. Symmetry lowering due to site-occupation disorder in vibrational spectra of gehlenite, $\text{Ca}_2(\text{AlSi})\text{AlO}_7$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1999, roč. 54, č. 9, s. 1043-1049.

- [18] *Petrologický server MU* [online]. 2004 [cit. 2011-11-28]. Gehlenit. Dostupné z www: <http://petrol.sci.muni.cz/mikroskopie/atlas_mineralu/gehlenit.pdf>.
- [19] TRAORÉ, Karfa, Tibo Siméon KABRÉ a Philippe BLANCHART. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*. 2003, roč. 29, č. 4, s. 377-383.
- [20] ROSS, J.A. a C.T. PREWITT. Cystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. *American Mineralogist*. 1986, roč. 71, 11-12, s. 1476-1482.
- [21] ŠESTÁK, Jaroslav. *Thermophysical properties of solids : Their measurements and theoretical thermal analysis*. Praha : 1984. 464 s.
- [22] RAHAMAN, Mohamed N. *Sintering of Ceramics*. Boca Raton CRC Press ;Taylor & Francis, 2007. 388 s., ISBN 0-8493-7286-0
- [23] KISSINGER, H.E. Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1957, roč. 29, č. 11, 1702–1706.
- [24] ROMERO, M., J. MARTÍN-MARQUEZ a J.Ma. RINCÓN. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of European Ceramic Society*. 2006, roč. 26, č. 9, s. 1647-1652.
- [25] MÁLEK, Jiří. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses. *Thermochimica Acta*. 1995, roč. 267, s. 61-73.
- [26] *DIRECT-SCALE.COM* [online]. 2006 [cit. 2011-11-28]. BA_MLS_gb. Dostupné z www: <http://www.direct-scale.com/fic_bdd/catalogue_fichier_en_fichier/BA_MLS_gb.pdf>.
- [27] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. druhé, upravené a doplnené vydanie. Ostrava : 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [28] FRANK L., J. JIRÁK, A. REK A Z. ROZSÍVALOVÁ: Speciální diagnostika, elektronické texty FEKT VUT v Brně, 79s.
- [29] ŠAŠEK, Ladislav. *Laboratorní metody v oboru silikátů*. Praha: SNTL, 1981.
- [30] JARUŠEK J.: *Metody zkoumání polymerů*. 1. vyd., Pardubice: VŠCHT, 1984. 105 s. ISBN 80-85113-01-5.
- [31] FAJNOR V.: *Termická analýza*, Univerzita Komenského Bratislava 1995, ISBN 80223-0874-9
- [32] SOMMER Lumír, Zdeněk ŠIMEK a Petr VOZNICA. *Základy analytické chemie II*. první. Brno : Vutium, 2000. 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [33] KRISTÓF, J., J. MINK, E. HORVÁTH a M. GÁBOR. Intercalation study of clay minerals by Fourier transform infrared spectroscopy. *Vibration Spectroscopy*. 1993, roč. 5, č. 1, 61 – 67.
- [34] FRANCO, F., L.A. PERÉZ-MAGUEDA a J.L. PERÉZ-RODRÍGUEZ. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, roč. 274, č. 1, 107 – 117.